

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS,

METALURGIA Y MATERIALES



**ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL**

Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico.

Profesor Guía: Jesús Casas de Prada

POLETD AMADA VEGA CÁDIZ

Valparaíso, 2025



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: **ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL**

Nombre del candidato(a): **Poletd Amada Vega Cádiz**

Carrera / Grado: **Ingeniería Civil Metalúrgica**

Campus: **Casa Central**

Departamento: **DIM³**

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, **Jesús Manuel Casas de Prada**, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (marcar una opción):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: **30-12-2025** Firma: _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: **30-12-2025** Firma: _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me acompañaron y apoyaron a lo largo de este proceso que ha significado una etapa muy importante en mi vida.

En primer lugar, esta mi familia, especialmente a mi padre, por su apoyo incondicional durante todos estos años y por darme la posibilidad de estudiar y perseguir mis metas. A mi hermana, por su compañía y comprensión. Y, por supuesto, a mis queridas mascotas Singrid, Orión y Milla, quienes con su presencia y afecto llenaron de alegría mis días. A mi tía Orietta, por su apoyo desinteresado, por estar siempre ahí cuando la necesito y por sus palabras de aliento en los momentos difíciles.

Agradezco profundamente al profesor Jesús M. Casas por darme la oportunidad de realizar esta memoria bajo su guía, por su paciencia, dedicación y por enseñarme la importancia de la mejora constante. También extendo mi gratitud a las profesoras Francisca y Yahaira, así como a las profesoras Leticia y Macarena, quienes me ayudaron a perfeccionar técnicas de laboratorio y siempre mostraron disposición para resolver mis dudas y orientarme en el trabajo.

Finalmente, le agradezco a mis compañeros, tanto a quienes ya han finalizado esta etapa como a quienes aún continúan en el camino, les deseo el mayor de los éxitos en sus futuros proyectos.



RESUMEN

El presente trabajo desarrolla un sensor virtual para la estimación de la estimar la acidez libre en soluciones ácidas representativas de la industria minera, integrando metodologías experimentales clásicas como el “Método de Gran”, simulaciones geoquímicas y análisis computacional. La motivación surge de la necesidad de contar con métodos más robustos para el control químico de soluciones ácidas en la industria minera con altas concentraciones de metales, donde las técnicas convencionales de medición pueden verse afectadas por interferencias iónicas, precipitación de especies metálicas y variabilidad instrumental.

En la primera etapa, se determinó experimentalmente la acidez libre mediante titulación ácida aplicando el “Método de Gran”, que me permite identificar el punto equivalente de las soluciones. Se trabajo con tres soluciones sintéticas (solución A, B y C) formuladas a una concentración de 0,02 m, compuestas por sulfato Férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato Cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y ácido Sulfúrico (H_2SO_4). Además, se utilizó como referencia para el método, una solución industrial de refino (solución D) proveniente de la planta Catemu (Cemin). Las titulaciones ácidas se realizaron utilizando NaOH 0,3 N y se monitorearon las mediciones con sensores *Pasco* (pH, contador de gotas inalámbrico PS-3214 y temperatura) y un titulador potenciométrico automático (*Hanna*). El método demostró ser confiable y reproducible, al lograr curvas linealizadas con coeficientes de correlación (R^2) cercanos a 1 y valores de acidez libre dentro de los rangos típicos reportados para soluciones ácidas industriales (aproximadamente entre 5 a 20 g L⁻¹). Sin embargo, identificaron limitaciones asociadas a los sistemas multicomponentes para determinar el punto equivalente debido a que el valor puede verse afectado por la presencia de la hidrólisis de los cationes metálicos.

Con el fin de abordar estas limitaciones, en la segunda etapa se realizó una simulación geoquímica de las curvas de titulación de las soluciones de trabajo con el software *Phreeqc*. Esta herramienta permitió analizar la especiación química de las soluciones ácidas y reconocer comportamientos críticos, como la precipitación temprana del Fe(III), lo que es clave para definir el pH de 2,3 utilizado para determinar la acidez libre.

Posteriormente, se aplicó a la simulación en *Phreeqc* un ajuste con la herramienta *PEST* para calibrar a partir de parámetros faltantes como el logaritmo de la constante de equilibrio (Log K) de ciertas fases minerales (ferrihidrita, schwertmannita y la jarosita-H) presentes en el bloque *PHASES* de la simulación. Este ajuste permitió mejorar la concordancia de los



resultados simulados con los experimentales (específicamente en la solución C), alcanzando una alta correlación (R^2) de 0,98. De manera complementaria, se utilizaron diagramas de Pourbaix (Eh-pH) generados con el software *HSC Chemistry* para confirmar la estabilidad de las fases minerales presentes en el sistema Fe-Cu-S-H₂O, bajo las condiciones de estudio.

Finalmente, se integró al sensor virtual la simulación calibrada en *Phreeqc*, mediante el entorno virtual *Visual Studio Code* (VSC) utilizando el lenguaje de programación *Python 3,11* el cual es compatible con los sensores *Pasco*. Este sensor virtual permite estimar en tiempo real el valor de la acidez libre durante el proceso de titulación al establecer el punto equivalente de trabajo en las soluciones ácidas, mostrando un buen desempeño al presentar errores absolutos cercanos al 2%.

El enfoque propuesto por el sensor virtual constituye una herramienta robusta y prometedora para optimización del control químico en los laboratorios metalúrgicos, no directamente en la planta de procesos, permitiendo mejorar la estimación de la acidez libre al reducir las incertidumbres operacionales y ser un apoyo en la toma de decisiones en la industria minera.



ABSTRACT

The present work develops a virtual sensor for the estimation of free acidity in acidic solutions representative of the mining industry, integrating classical experimental methodologies such as the “Gran Plot Method”, geochemical simulations, and computational analysis. The motivation arises from the need for more robust methods for the chemical control of acidic solutions in the mining industry with high metal concentrations, where conventional measurement techniques may be affected by ionic interferences, precipitation of metallic species, and instrumental variability.

In the first stage, free acidity was experimentally determined by acid–base titration using the “Gran Plot Method”, which allows identification of the equivalence point of the solutions. Three synthetic solutions (Solutions A, B, and C) were prepared at a concentration of 0,02 m, composed of ferric sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cupric sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), and sulfuric acid (H_2SO_4). In addition, an industrial refining solution (Solution D) from the Catemu plant (Cemin) was used as a reference. Acid titrations were carried out using 0,3 N NaOH, and measurements were monitored with Pasco sensors (pH, wireless drop counter PS-3214, and temperature) and an automatic potentiometric titrator (Hanna). The method proved to be reliable and reproducible, yielding linearized curves with correlation coefficients (R^2) close to 1 and free acidity values within the typical ranges reported for industrial acidic solutions (approximately 5 to 20 g L⁻¹). However, limitations associated with multicomponent systems were identified when determining the equivalence point, as its value may be affected by the hydrolysis of metallic cations.

To address these limitations, in the second stage a geochemical simulation of the titration curves of the working solutions was performed using the *Phreeqc* software. This tool made it possible to analyze the chemical speciation of the acidic solutions and to identify critical behaviors, such as the early precipitation of Fe(III), which is key for defining the pH value of 2,3 used to determine free acidity.

Subsequently, a calibration of the *Phreeqc* simulation was performed using the *PEST* tool, adjusting missing parameters such as the logarithm of the equilibrium constant (log K) of certain mineral phases (ferrihydrite, schwertmannite, and jarosite-H) included in the PHASES block of the simulation. This adjustment improved the agreement between simulated and experimental results (specifically for Solution C), achieving a high correlation (R^2) of 0,98. Complementarily, Pourbaix (Eh–pH) diagrams generated with *HSC Chemistry*



software were used to confirm the stability of the mineral phases present in the Fe-Cu-S-H₂O system under the studied conditions.

Finally, the calibrated *Phreeqc* simulation was integrated into the virtual sensor through the *Visual Studio Code* (VSC) environment using the *Python 3.11* programming language, which is compatible with Pasco sensors. This virtual sensor allows real-time estimation of free acidity during the titration process by establishing the working equivalence point in acidic solutions, showing good performance with absolute errors close to 2%.

The approach proposed by the virtual sensor constitutes a robust and promising tool for optimizing chemical control in metallurgical laboratories-rather than directly in process plants-allowing improved estimation of free acidity by reducing operational uncertainties and supporting decision-making in the mining industry.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN.....	3
ABSTRACT	5
ÍNDICE DE CONTENIDOS	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABLAS	11
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Introducción.....	13
1.2. Hipótesis	15
1.3. Alcances.....	15
1.4. Objetivos	16
1.4.1. Objetivo General	16
1.4.2. Objetivos Específicos	16
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1. Soluciones ácidas en la industria minera.....	17
2.1.1. Drenaje ácido de mina (DAM).....	17
2.1.2. Soluciones ácidas en procesos hidrometalúrgicos.....	19
2.2. Principales reacciones ácido-base presentes en soluciones ácidas.	22
2.2.1. Oxidación de sulfuros metálicos.	22
2.2.2. Hidrólisis de los cationes metálicos.....	23
2.2.3. Disolución de dióxido de carbono (CO ₂) del aire.	23
2.2.4. Aplicación directa de ácidos fuertes.....	23
2.3. Concepto de Acidez.....	24
2.3.1. Acidez Libre.....	24
2.3.2. Acidez Total.	26
2.4. Método Gran.	27
2.5. Especiación química en soluciones ácidas sintéticas.	29
2.6. Uso de sensores virtuales y físicos.....	31
2.7. Herramienta Computacional	32
2.7.1. Phreeqc Interactive.....	32
2.7.2. PEST.	36



CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	38
3.1. Metodología Experimental.....	38
3.1.1. Reactivos.....	38
3.1.2. Equipos.....	38
3.1.3. Instrumentos.....	39
3.1.4. Materiales.....	39
3.1.5. Calibración del sensor de pH.....	39
3.1.6. Soluciones sintéticas de estudio.....	40
3.1.7. Análisis por espectroscopía por Absorción Atómica (AA).....	42
3.1.8. Determinación de densidad a través de Picnometría.....	42
3.1.9. Procedimiento experimental para el “Método de Gran”.....	43
3.1.10. Titulación potenciométrica utilizando el sensor contador de gotas inalámbrico (Pasco).....	44
3.1.11. Titulación potenciométrica automática con equipo Hanna.....	45
3.2. Simulación Computacional.....	47
3.2.1. Propiedades fisicoquímicas para simulación en Phreeqc.....	47
3.2.2. Calibración de la simulación realizada en Phreeqc con PEST.....	47
3.2.3. Sensor virtual basado en el acople de Visual Studio Code (VSC) y sensores Pasco. 49	
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
4.1. Aplicación del “Método de Gran” en soluciones de estudio.....	52
4.1.1. Curvas de titulación ácida obtenidas a partir del “Método de Gran”......	53
4.1.2. Determinación experimental del Punto Equivalente (PE) en soluciones de estudio. 54	
4.2. Simulación computacional en Phreeqc aplicado a las soluciones de trabajo....	58
4.2.1. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en la solución C.	58
4.2.2. Simulación computacional de la precipitación de los iones metálicos presentes en la solución C.	62
4.2.3. Relevancia de la adición de 20 gL^{-1} de ácido sulfúrico en el “Método de Gran” en soluciones de trabajo.	65
4.1.1. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en las soluciones A y B.	67
4.1.1. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en la solución D (Refino).....	69



4.1.2. Estimación de la acidez libre (AL) en simulación computacional en Phreeqc en soluciones de estudio.....	71
4.1.4. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en la solución C en equipo Hanna.	76
4.3. Ajuste de la simulación realizada a la solución C en Phreeqc utilizando PEST. 77	
4.4. Sensor virtual en acople con Visual Studio Code (VSC) utilizando lenguaje computacional de Python.....	81
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	88
CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES	90
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.....	91
CAPÍTULO 8. ANEXOS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de drenaje de mina según la escala de pH. ^[14]	17
Figura 2: Etapas de generación de DAM. ^[16]	18
Figura 3: Ejemplo de DAM en filtración de agua de relaves cerca de Sudbury, Ontario, Canadá. ^[7]	19
Figura 4: Esquema con los diferentes procesos hidrometalúrgicos para obtener cátodos de cobre.[18].....	20
Figura 5: Comportamiento típico de una curva de titulación ácida. [Fuente propia].....	25
Figura 6: Linealización de solución ácida por Método de Gran. [Fuente Propia]	27
Figura 7 : Principales componentes de un soft sensor aplicados en la estimación de la acidez libre. [Fuente Propia]	32
Figura 8: Bloque SOLUTION_MASTER_SPECIES perteneciente a la base phreeqc.dat. 33	
Figura 9: Ejemplo de Bloque SOLUTION_SPECIES.....	35
Figura 10: Ejemplo de compuesto químico en Bloque PHASES.	35
Figura 11: Ejemplo de Bloque SELECTED_OUTPUT.	36
Figura 12: Escala de pH en función del voltaje (mV) del sensor.....	40
Figura 13: (Imagen Izquierda) Soluciones sintéticas formuladas en laboratorio. De izquierda a derecha se encuentra primero la solución B, luego la solución A y por último la solución C. (Imagen Derecha) Solución D de Refino (Planta Catemu).	40
Figura 14: Montaje de titulación con sensor PS-3214.	44
Figura 15: Montaje de titulación con equipo Hanna HI931.	46
Figura 16: Esquema con la calibración realizada en PEST aplicado a Phreeqc.....	48



Figura 17: Orden de comandos en Python utilizado en VSC.....	51
Figura 18: Esquema que sintetiza la metodología de trabajo.	51
Figura 19: Curva de Titulación para las soluciones de trabajo aplicando el Método Gran.53	
Tab 20: Linealización de los resultados obtenidos por el “Método de Gran” para la solución A (a), la solución B (b), la solución C (c) y la solución D (d).	56
Figura 21: Código en Phreeqc utilizado para definir las condiciones iniciales de la solución C.....	58
Figura 22: Bloque EQUILIBRIUM_PHASES con todas las fases minerales presentes en la solución C.....	59
Figura 23: Bloque REACTION que define la adición de titulante en solución C.	61
Figura 24: Curva de titulación de la solución C simulada en Phreeqc a 0,3 N de NaOH. .	62
Figura 25: Simulación computacional de la precipitación por hidrólisis de los iones metálicos en solución C realizado en Phreeqc.....	63
Figura 26: A la izquierda, titulación ácida en solución D hasta pH 2,5. A la derecha, continuación de la titulación ácida en solución D hasta pH 3,2.	64
Figura 27: Curva de Titulación para las soluciones de trabajo sin aplicación de ácido diluido.	65
Figura 28: Titulaciones ácidas en soluciones sintéticas formuladas: (a) Titulación ácida hasta pH 2,3, sin formación de precipitados. (b) Titulación ácida con formación de precipitados.	66
Figura 29: Código en Phreeqc utilizado para definir las condiciones iniciales: (a) solución A y (b) solución B.	67
Figura 30: Bloque REACTION que define la adición de titulante en solución A (a) y solución B (b).....	68
Figura 31: Curva de titulación de la solución A (a) y solución B (b) simulada en Phreeqc a 0,3 N de NaOH.	69
Figura 32: Código en Phreeqc utilizado para definir las condiciones iniciales de la solución D.....	69
Figura 33: Adición gotas de NaOH diluida en agua desionizada en bloque REACTION para la solución D.	70
Figura 34: Curva de titulación de la solución D simulada en Phreeqc a 0,3 N de NaOH. .	70
Figura 35: Comando USER_GRAPH utilizado para determinar la AL en la solución C.	71
Figura 36: Comparación de curvas de titulaciones simuladas sin calibrar en Phreeqc a partir de datos experimentales.....	73



Figura 37: Potencial Redox (en V) en función del pH para la solución C.....	73
Figura 38: Diagrama de Pourbaix Fe-Cu-S-H ₂ O a 19°C para la especiación química del hierro en solución C.....	74
Figura 39: Curva de titulación de la solución C simulada en Phreeqc con los resultados obtenidos en equipo Hanna a 0,3 N.....	76
Figura 40: Fases minerales con propiedades termodinámicas incompletas en PEST.	78
Figura 41: Ajuste con PEST a simulación en Phreeqc en la curva de titulación de la solución C.....	81
Figura 42: Funcionamiento del sensor virtual en interfaz de VSC.	85
Figura 43: Comparación de curvas de titulación simulada a través del sensor virtual y la medición, para la solución C a 0,02 m.	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Principales especies iónicas presentes en los DAM. ^[1]	18
Tabla 2: Mediciones de metales por espectroscopía de absorción atómica, cloruro y el sulfato mediante potenciometrías y otras mediciones en las soluciones de estudio.....	41
Tabla 3: Condiciones iniciales en soluciones de trabajo al aplicar una dilución 10.	54
Tabla 4: Condiciones iniciales para cada una de las soluciones de trabajo.	57
Tabla 5: Resultados obtenidos en la aplicación del “Método de Gran” para determinar el volumen de titulante añadido en el punto equivalente (V _e).	57
Tabla 6: Corrección de los resultados obtenidos por el “Método de Gran” a un pH establecido de 2,3.....	64
Tabla 7: Resultados obtenidos en “titulación potenciométrica” y simulación en Phreeqc para un pH establecido de 2,3.	72
Tabla 8: Comparación de resultados experimentales obtenidos por el equipo Hanna y simulación realizada en Phreeqc a un pH de 2,3 en solución C.	77
Tabla 9: Estimación mediante PEST del valor de logaritmo de la constante de equilibrio (Log K) en fases minerales.	80
Tabla 10: Corrección de resultados con ajuste realizado en PEST a Phreeqc a pH fijo de 2,3 en solución C.	80
Tabla 11: Rangos de trabajo establecidos para calibrar sensor PS-3214.	83



Tabla 12: Estimación del volumen añadido de titulante en el punto equivalente y acidez libre en simulación con o sin calibración, y aplicado al sensor virtual a un pH establecido de 2,3.	86
Tabla 13: Aplicación del sensor virtual para determinar la acidez libre (AL) en los procesos hidrometalúrgicos.	87



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

En Chile, la minería del cobre es una actividad estratégica, ya que aporta cerca del 11% del Producto Interno Bruto (PIB) y representa alrededor del 51,4% de los ingresos por exportaciones totales. Este sector no solo impulsa el crecimiento económico del país, sino que también enfrenta una serie de desafíos importantes referentes a la generación de residuos tóxicos y soluciones ácidas asociadas a las operaciones mineras. [1]

Dentro de los residuos destacan los Drenajes Ácidos de Mina (DAM). Este tipo de soluciones se producen cuando los minerales sulfurados reaccionan con el oxígeno del ambiente y el agua, generando soluciones ácidas que arrastran metales pesados (como el hierro, aluminio, manganeso, entre otros). Este tipo de soluciones se forman generalmente en botaderos, rajos, túneles y depósitos de relaves. Si este fenómeno no es controlado, puede contaminar las aguas superficiales y subterráneas, los suelos circundantes y los ecosistemas completos, lo que representa uno de los mayores riesgos ambientales. [2], [3]

Ahora bien, cuando hablamos de soluciones ácidas es minería, no solo nos referimos a residuos, también son fundamentales los procesos hidrometalúrgicos que permiten recuperar cobre a partir de minerales oxidados o sulfuros de baja ley, utilizando deliberadamente soluciones ácidas formuladas y controladas para disolver, extraer y purificar el metal de interés. Algunas de estas soluciones obtenidas en las diferentes etapas involucrada en este proceso son; el refino, el (Pregnant Lead Solution) PLS, electrolito rico, entre otras. [4]

Así como las soluciones ácidas forman parte de los procesos, también es importante mencionar que presentan limitaciones vinculadas al control de acidez. Por su parte, en los DAM es difícil definir correctamente lo que es acidez total y la alta variabilidad mineralógica de los yacimientos y la heterogeneidad de las corrientes hace que la predicción del comportamiento de estos residuos sea complejo y costoso. [3] En cambio, en los procesos hidrometalúrgicos es importante el control de la acidez en sus diferentes etapas involucradas: En lixiviación (LX) el problema frecuente es el uso excesivo de ácido sulfúrico y la disolución de impurezas; En extracción por solvente (SX), el control de pH evita la alteración en el equilibrio del cobre en solución lo que provoca ineficiencias; En electroobtención (EW) se pretende evitar la acumulación de impurezas que pueden generar



cortocircuito al sistema, y por último, la electrorefinación (ER) como consecuencia de lo anterior se pretende evitar la pasivación anódica de los cátodos de cobre. [4]

Frente a estas limitaciones, un elemento central que permite mejorar el control de estos procesos es la medición de la acidez libre en las soluciones ácidas. Este valor permite distinguir la cantidad de ácido real disponible para reaccionar. Mientras que en las metodologías tradicionales de neutralización se enfocan en ajustar la acidez total de la solución, la acidez libre cuantifica los iones de hidrógeno (H^+) libres y los compuestos completamente disociados. [5] El control de la acidez libre es fundamental para una neutralización adecuada ya que, si presenta un valor de medición erróneo, no sólo incrementa los costos operativos por el uso excesivo de reactivos, sino que también puede favorecer la precipitación de hidróxidos o oxihidróxidos insolubles. [6] Ante lo mencionado, el interés por la estimación real de la acidez libre juega un papel crucial por varias razones técnicas, económicas y ambientales.

Existen diversas técnicas y métodos experimentales, que permiten determinar la acidez libre y la mayoría de estos se basan en titulaciones ácido-base [5], proporcionando herramientas de estudio como las “curvas de titulación”, que son gráficas altamente reproducibles, económicas y versátiles, que ayudan a la caracterización de las aguas ácidas y a determinar la fuerza iónica de los sistemas. [7] Sin embargo, la tendencia actual en la industria minera apunta hacia el uso y desarrollo de herramientas computacionales como los sensores virtuales (soft sensors) que permitan complementar dichas mediciones experimentales en tiempo real a partir del uso de sensores físicos (hard sensors) y el modelamiento geoquímico de la especiación de las soluciones de estudio. Esto permite predecir el comportamiento de las soluciones a titular, a partir de datos experimentales y la mejora de la interferencia dada por la presencia de los cationes metálicos, lo que finalmente me entrega como resultado el valor real estimado de la acidez libre. [8]

En este trabajo de investigación, se procedió a cuantificar la acidez libre mediante metodología experimental de titulación ácida y simulación computacional. Mediante el uso del “Método de Gran”, se estimó el volumen añadido de base titulante (NaOH) y el pH en el punto equivalente de trabajo, lo que me permite estimar el valor de la acidez libre en determinadas soluciones ácidas de carácter sintético. [9] El monitoreo de los datos experimentales se realizó mediante el uso del sensor “contador de gotas inalámbrico” (PS-3214), el sensor “pH” (PS-2573) y una “sonda de temperatura” (PS-3222) de la empresa



PASCO. [10] [11] A modo de comparación, también se realizaron pruebas de neutralización ácida mediante el uso del “Titulador potenciométrico automático Hanna HI-931”. [12]

Dada la creciente necesidad de uso de sensores virtuales en la industria metalúrgica, se desarrolló un modelo computacional en base a datos experimentales. Primero, se procedió a simular con el programa computacional *Phreeqc Interactive* [13] las soluciones ácidas sintéticas de estudio a partir de diferentes parámetros, propiedades termodinámicas y modelos matemáticos pertenecientes a las bases de datos que utiliza el programa por defecto (*phreeqc.dat*). Luego, para calibrar automáticamente el modelo numérico y determinar parámetros faltantes, se aplicó un ajuste mediante el uso de la herramienta computacional *PEST*. A modo de complemento, mediante el software *HSC Chemistry* se puede visualizar los equilibrios de las diferentes fases minerales involucradas en las soluciones de estudio mediante el diagrama de Pourbaix. Por último, se construye el sensor virtual a partir de la integración entre el editor de código ligero *Visual Studio Code* (VSC) con el lenguaje de programación *Python 3.11*, y los sensores *Wireless Pasco*. El uso del sensor virtual permite no solo estimar el valor real de la acidez libre (u otros) en diferentes tipos de soluciones ácidas al disminuir el error asociado a las interferencias por iones, sino que además aporta información relevante para la toma de decisiones en los diferentes procesos de tratamiento en las operaciones mineras.

1.2. Hipótesis

La acidez libre (AL) de una solución ácida puede ser determinada al aplicar el “Método de Gran”, ya que este permite determinar el volumen añadido de titulante y el pH en el punto de equivalencia a partir de datos potenciométricos. Este método se complementa con la información obtenida mediante análisis y la capacidad predictiva de un sensor virtual que ofrezca una mejora en la estabilidad de las mediciones y reduciendo la influencia de interferencias iónicas.

1.3. Alcances

El presente estudio se llevará a cabo en escala de laboratorio mediante uso de soluciones sintéticas representativas de las aguas ácidas con altas concentraciones de Fe(III), Fe(II) y Cu(II). La validez del modelo está limitada por la concentración de las soluciones sintéticas de 0,02 m, preparadas con reactivos químicos de alta pureza, la temperatura inicial de las muestras y a un rango específico de pH entre 1,2 a 3,8. El presente trabajo se enfoca en el



estudio de soluciones ácidas (Refino) referentes a los procesos hidrometalúrgicos y no al estudio de los DAM.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Desarrollar un modelo computacional de sensor virtual que, mediante la integración de datos experimentales y simulaciones geoquímicas calibradas, permita la estimación de la acidez libre (AL) en soluciones ácidas representativas de la industria minera.

1.4.2. Objetivos Específicos

- 1) Determinar experimentalmente el punto equivalente (PE) y la acidez libre (AL) en tres soluciones ácidas sintéticas a 0,02 m compuesta por $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 y H_2O mediante titulación ácida por medio del “Método de Gran” en un rango de pH entre 1,2 a 3,8.
- 2) Simular el comportamiento de las soluciones sintéticas obtenidas experimentalmente con la herramienta computacional *Phreeqc*, incorporando nuevas especies químicas y fases minerales en la base de datos “*phreeqc.dat*”.
- 3) Calibrar el modelo geoquímico desarrollado en *Phreeqc* mediante la integración de datos experimentales y la estimación de parámetros faltantes con la herramienta *PEST*, para implementar los resultados en un sistema de sensor virtual a través del entorno *Visual Studio Code (VSC)*.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Soluciones ácidas en la industria minera

El estudio de las soluciones ácidas, particularmente las generadas en procesos mineros, son cruciales para el equilibrio geoquímico de las especies involucradas. Para analizar este tipo de aguas ácidas, es importante conocer el valor del pH y de la acidez para: (1) Evaluar el pH, lo que permite optimizar la dosificación de neutralizantes (como la cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en los tratamientos de aguas ácidas; (2) Indicar que a un pH bajo (típicamente menor a 4,5) la solución tiene el potencial de solubilizar metales pesados, siendo un factor clave detrás de la toxicidad ambiental; (3) Medir y diferenciar la acidez total para un pronóstico de la calidad de las aguas. [7]

En la industria minera, uno de los principales desafíos ambientales y operacionales está asociada a la generación y manejo de estas soluciones ácidas. A continuación, se mencionarán algunas de las principales fuentes generadoras, tanto naturales como sintéticas:

2.1.1. Drenaje ácido de mina (DAM)

Independiente de la fuente de origen, los drenajes mineros se subdividen en cuatro tipos: drenaje minero ácidos (DAM), drenaje minero neutro (DMN), drenaje minero alcalino/básico (DMAL) y drenaje minero salino (DMS) como se observa en la *Figura 1*.

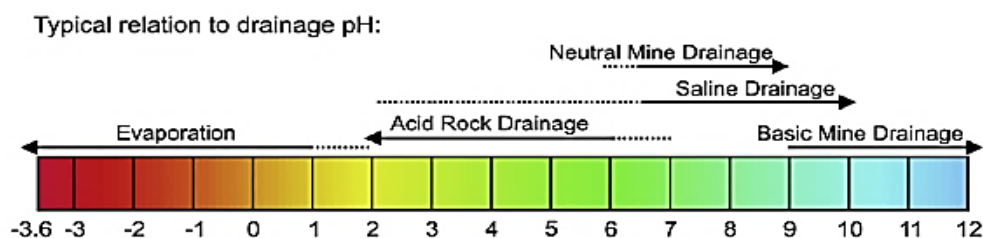


Figura 1: Tipos de drenaje de mina según la escala de pH. [14]

El DAM es un proceso geoquímico que se genera cuando el agua entra en contacto con los productos de meteorización. Los minerales sulfurados, como la pirita (FeS_2) y la calcopirita (CuFeS_2), son expuestos al oxígeno del aire (O_2) y al agua durante las actividades mineras, liberando ácido sulfúrico (H_2SO_4) y metales disueltos. Estos minerales, se encuentran comúnmente entre rocas minadas, y son estables en ausencia de oxígeno (reductores). Al ser expuestos a la superficie, se oxidan de forma natural, liberando altas concentraciones de iones férricos, sulfato (SO_4^{2-}) y otros metales no ferrosos. En consecuencia, se forman



una solución ácida con valores de pH menores a 4,5. [15] [7] Esta condición de acidez se debe principalmente al H_2SO_4 libre, en forma de protones que queda en la solución. En la *Tabla 1* se observan las principales especies metálicas presentes en el DAM.

Tabla 1: Principales especies iónicas presentes en los DAM. [1]

Especies iónicas	
Cationes	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , As
Aniones	SO_4^{2-}

Entre las reacciones de generación de acidez en los DAM se encuentra el proceso de oxidación de la pirita que consta de tres etapas (ver la *Figura 2*), en donde el Fe(II) se oxida a Fe(III) bajo la presencia de bacterias aeróbicas. A medida que se consume la alcalinidad disponible, el Fe(III) se convierte en oxidante en rangos de pH menores a 3,5 con una velocidad de oxidación más alta que en la Fase 1 y 2. El oxígeno deja de ser el principal agente oxidante, pero sigue siendo imprescindible en la formación de Fe(III) y en la proliferación de las bacterias aeróbicas catalizadoras. Como resultado, la acidez del medio aumenta, ya que la cantidad de protones liberados es, en algunos casos, 16 veces mayor en comparación con las etapas anteriores. [1]

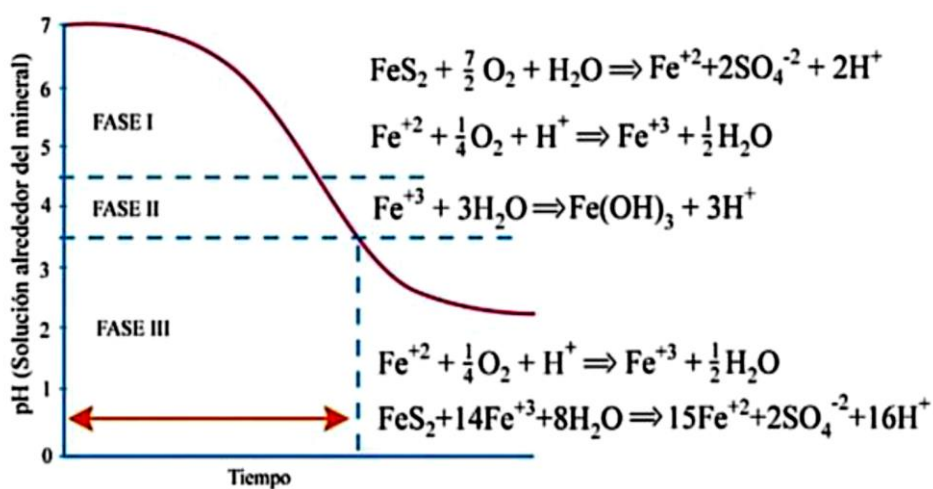


Figura 2: Etapas de generación de DAM. [16]

Comúnmente, el DAM se forma en túneles, rajos, botaderos y depósitos de relave. Después del cierre de la mina, estas se llenan de agua ácida y las pilas desarrollan filtraciones. Las minas de cielo abierto se convierten en lagos mineros ácidos y al pie de los relaves emergen corrientes de DAM (ver la *Figura 3*). [7]



Figura 3: Ejemplo de DAM en filtración de agua de relaves cerca de Sudbury, Ontario, Canadá. [7]

Comúnmente, se utiliza la medición de acidez total para realizar análisis de estos residuos, lo cual genera confusión, ya que es un concepto amplio que integra todos los tipos de ácidos existentes como: acidez libre, ácidos débiles, hidrólisis de iones metálicos, entre otros. [3], [17] [17] Debido a la alta variabilidad mineralógica, hace que sea costoso y difícil predecir estas corrientes ácidas, y como consecuencia, al momento de neutralizar puede generar volúmenes de lodos, precipitados complejos y ciertos requerimientos en los reactivos alcalinos. [3]

2.1.2. Soluciones ácidas en procesos hidrometalúrgicos.

Cuando se hace referencia al uso de soluciones ácidas en la minería, generalmente se alude a los procesos hidrometalúrgicos empleados para la recuperación de cobre a partir de minerales oxidados o sulfuros de baja ley. Estos procesos utilizan deliberadamente soluciones ácidas formuladas y controladas en una serie de etapas, con la finalidad de disolver, extraer y purificar el metal de interés. Estas etapas corresponden a los procesos de lixiviación (LX), extracción por solvente (SX) y electroobtención (EW). La etapa de SX se separa en extracción y re-extracción (stripping) dependiendo de las necesidades de la planta. A continuación, en la *Figura 4* se presenta un esquema con las diferentes etapas que conforman los procesos hidrometalúrgicos.

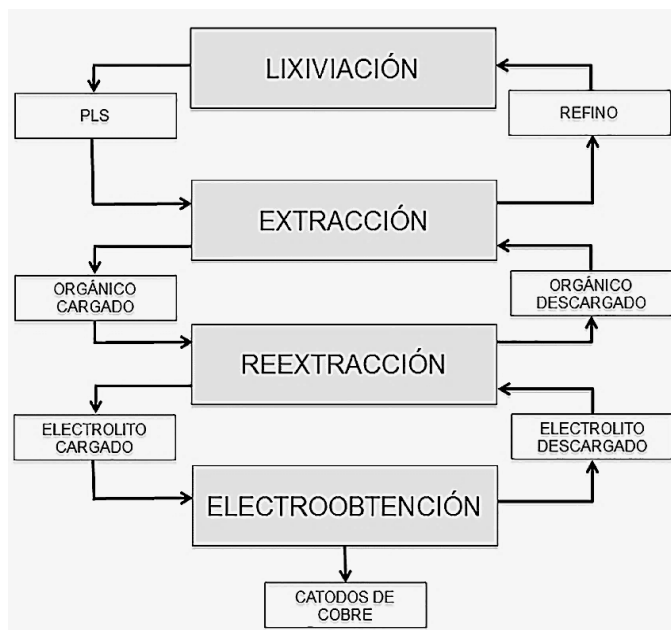


Figura 4: Esquema con los diferentes procesos hidrometalúrgicos para obtener cátodos de cobre.[18]

En la etapa de LX se prepara una solución ácida, generalmente con ácido sulfúrico que es el agente lixiviante, que se aplica sobre el mineral sólido para disolver total o parcialmente el cobre contenido. Este agente lixiviante es quien se encarga de otorgar protones a la solución para generar la disolución del cobre, mientras que el agente oxidante se encarga de generar la dupla redox que eleva el valor del potencial redox (Eh). Los principales agentes oxidantes son el ion férrico y ferroso en sulfuros de cobre. Como resultado del proceso de LX se obtiene el PLS (Pregnant Leach Solution) que es una solución rica en cobre disuelto pero que contiene impurezas, con un valor de pH entre 1,5 - 2,4 y una concentración entre 0,5 - 5 g L⁻¹ de Cu(II). Posterior a LX, se realiza el lavado de los ripios, cuyo objetivo es arrastrar y recuperar el metal de valor que queda retenido en los poros del material lixiviado, reincorporándose al PLS. Los ripios son residuos sólidos que idealmente contienen un bajo contenido de especies minerales para ser descartados en botaderos. Un problema frecuente en LX, es el consumo excesivo de ácido sulfúrico en minerales que contienen especies que generan reacciones parasitarias, y la disolución de impurezas como el hierro arrastrado en el PLS. También influye el pH de la solución, ya que mientras menor sea el pH, se liberan más protones por lo que se lixivia una mayor cantidad de mineral. [19], [20], [4]

Luego, el PLS avanza hacia la etapa de SX que es un proceso que separa de manera selectiva las especies metálicas de interés desde una solución que contiene impurezas y



otras especies, basándose en una reacción reversible donde hay un intercambio de iones entre dos fases inmiscibles. Este proceso este compuesto por las etapas de “extracción” y stripping; En la etapa de “extracción” el PLS entra al sistema como una solución acuosa y se mezcla con el extractante orgánico, realizando una transferencia de iones entre protones a las fase acuosa y Cu(II) a la fase orgánica. Esta fase acuosa se conoce como refino y es recirculada a LX (pH entre 1,0 - 1,4); En la etapa de “stripping” esta fase orgánica es puesta en contacto con el electrolito pobre (spent) del proceso de EW, produciendo una reacción inversa en donde la fase acuosa se carga con Cu(II) y la fase orgánica se carga con protones formando el orgánico descargado que retorna a la etapa de “extracción” del proceso de SX y un electrito rico (o cargado) que avanza al proceso de EW que contiene una concentración entre 35 - 50 g L⁻¹ de Cu(II) y 180 g L⁻¹ de ácido sulfúrico. Los problemas asociados a SX se relacionan con el control de la acidez, ya que se trabaja a un pH optimo entre 1,7 y 2,0 para mantener el equilibrio del cobre en las soluciones, evitando ineficiencias como la contaminación del orgánico, perdidas de extractante y emulsiones. El extractante es sensible al pH, ya que un valor de pH alto favorece al cargado y un valor bajo favorece a la descarga, además debe ser selectivo con el cobre, y no con el hierro. [21], [4]

Finalmente, está la etapa de EW que consiste en aplicar un corriente que circula de un ánodo al cátodo a través de una solución ácida denominada electrolito rico (electrolito cargado ó avance) proveniente de SX que contiene sulfato cúprico (CuSO₄) con una concentración de Cu(II) de 40 g L⁻¹ y ácido sulfúrico (180 g L⁻¹). El cobre es depositado sobre el cátodo y las moléculas del agua se descomponen sobre el ánodo, dando lugar a la liberación de protones y O₂ gaseoso, aumentando la acidez. El problema asociado a EW, es la acumulación de impurezas como el Fe(III) que pueden causar cortocircuito al sistema y generar neblina ácida. El Fe(III) debe contener una concentración menor al 1,5 g L⁻¹, ya que si el cátodo es de baja calidad este ion será atrapado en la superficie, lo que lleva a un aumento de las impurezas en el depósito y la formación de la reacción parasitaria que disminuye la eficiencia de la corriente al consumir electrones. A pesar de que la presencia del Fe(III) es perjudicial, este ion suprime la formación del anión permanganato (MnO₄⁻) que es un fuerte oxidante que contamina al ánodo, al formar el óxido de plomo (PbO). Por otro lado, la neblina ácida se produce por la descomposición del agua, liberando O₂ gaseoso que atrapa al ácido sulfúrico, que por lo general suele evitarse al utilizar polietileno en la superficie de la solución para que las burbujas revienten. Por último, es importante mencionar que en la electrefinación que se complementa a EW, si no se controla la acidez se puede formar pasivación anódica, el cual es un fenómeno electroquímico en el que la



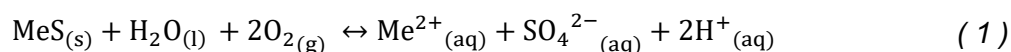
superficie del ánodo pierde su capacidad de disolverse o reaccionar, debido a la formación de una capa superficial estable que actúa como barrera entre el metal y el electrolito. [22], [4]

2.2. Principales reacciones ácido-base presentes en soluciones ácidas.

La condición de acidez en las soluciones ácidas del área minera ya sea naturales o industriales, se genera a partir de los mecanismos mencionados a continuación:

2.2.1. Oxidación de sulfuros metálicos.

Este proceso ocurre en varias etapas y no se limita sólo a la pirita, siendo este compuesto el principal responsable de formar los DAM. Esto se debe principalmente a la presencia abundante de sulfuros en la tierra (cerca de 200 ppm en la corteza terrestre). [15] La reacción general de oxidación de los sulfuros metálicos en medio acuoso se representa como:



Donde “Me” es la especie metálica que se disuelve como catión. El azufre se oxida a sulfato y se liberan protones, lo que acidifica el medio (disminuyendo el pH). El proceso puede ser biótico o abiótico.

El proceso de oxidación de la pirita se divide en tres etapas en función del pH, de acuerdo con el modelo presentado por Broughton y Robertson en 1992. [1] El tiempo de duración puede variar de días a cientos de años. Estas etapas se describen como:

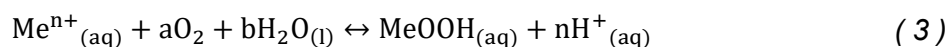
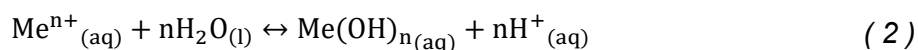
- **Etapas I** (pH mayor a 4,5): Ocurre la oxidación inicial de sulfuros por el oxígeno del aire, liberando protones. La acidez neutralizada por minerales alcalinos (como el carbonato), mantienen el pH alto.
- **Etapas II** (pH entre 3,5 a 4,5): La capacidad de neutralización de los minerales se agota. La oxidación Fe(II) a Fe(III) es un paso clave, ya que este último precipita como hidróxido y como oxihidróxidos, liberando más protones. Este precipitado relativamente insoluble, es el que se observa en la mayoría de las faenas cuando se forma el DAM y presenta un color anaranjado-rojo (ver la *Figura 3*).
- **Etapas III** (pH menor a 3,5): El ion Fe(III) se convierte en el principal oxidante, acelerando la oxidación de sulfuros. Las bacterias juegan un rol catalítico crucial. En esta etapa, la liberación de protones llega a su punto máximo. Esta última reacción es una oxidación fuertemente exotérmica que proporciona las condiciones ideales



de temperaturas entre 25°C a 45°C y un rango de pH entre 1,5 a 5,0, con la finalidad de que las bacterias se puedan desarrollar.[1], [3]

2.2.2. Hidrólisis de los cationes metálicos.

La hidrólisis es un proceso químico en el que los iones metálicos (cationes) como el hierro, el aluminio o manganeso se disuelven y reaccionan con las moléculas del agua, específicamente el ion hidroxilo (OH^-), liberando protones. Esta reacción es crucial, ya que incluso si la acidez aportada por oxidación de los sulfuros se detiene, este mecanismo puede continuar generando acidez. La interacción entre los elementos está representada en las siguientes reacciones:



Donde “Me” representa al ion metálico de interés, “n” es la carga del ion, “a” es el coeficiente molar del oxígeno y “b” es el coeficiente molar del agua.

Los iones metálicos se coordinan con los iones hidroxilo del agua para formar precipitados de hidróxido metálico $[\text{Me}(\text{OH})_n]$. En cambio, los oxihidróxidos ($\text{MeO}(\text{OH})$ o MeOOH) son productos parcialmente deshidratados de los hidróxidos, ya que además pueden contener oxígeno, siendo más estables en su estructura química y térmica. [23] [6]

2.2.3. Disolución de dióxido de carbono (CO_2) del aire.

El ácido carbónico (H_2CO_3). es un ácido débil que se forma cuando el dióxido de carbono (CO_2) atmosférico o biogénico entra en contacto con el agua. Este ácido se disocia parcialmente en dos etapas:



Este mecanismo genera menos acidez que los otros procesos, contribuye a acidificar aguas expuestas a la intemperie y pueden potenciar otras reacciones. [24]

2.2.4. Aplicación directa de ácidos fuertes.

Otra forma de acidificar una solución es añadiendo directamente a la solución un ácido fuerte inorgánico como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y el ácido clorhídrico (HCl). El ácido sulfúrico es ampliamente utilizado en la industria por su disponibilidad (fácil de conseguir en el mercado y transportar) y costo (relativamente bajo), ya que presenta una



buena selectividad respecto a la ganga. El ácido sulfúrico se disocia completamente en dos etapas:



Al disolverse, se disocian completamente lo cual es característico de los ácidos fuertes, lo que genera un aumento inmediato en la acidez liberando una gran cantidad de protones. [25], [4]

2.3. Concepto de Acidez.

Stumm y Morgan, definieron la acidez como la capacidad que tiene una solución para reaccionar con una base fuerte, aumentando el valor del pH a un determinado valor de referencia. [17] Por otro lado, la acidez también puede ser definida en base a la condición del protón como “la suma equivalente de los ácidos que son titulables con una base fuerte”. [26]

A pesar de lo mencionado, es importante entender que la acidez no es un valor único, sino una capacidad química distribuida en varias especies. A partir de la definición general de acidez, distinguiremos dos conceptos clave: la acidez libre y acidez total.

2.3.1. Acidez Libre.

El término químico acidez libre (AL) hace referencia al ácido fuerte disponible en una solución, es decir, la cantidad de protones libres y especies que provienen de una disociación completa. Por ejemplo, el ácido sulfúrico. Por lo general, el rango de titulación está en un rango de pH entre 2,0 y 4,0, no considera a los ácidos débiles, ni a la acidez proveniente de la hidrólisis de los cationes metálicos. [5]

La AL se asocia al punto de equivalencia (PE) visto en las curvas de titulación. El punto de equivalencia es un valor teórico que indica que los moles de base añadidos son iguales a los moles de ácido presentes. Este valor se encuentra en una zona de inflexión de la curva (ver la *Figura 5*) y se determina mediante cálculo experimental. [27]

Para cuantificar la AL en las soluciones ácidas, se utilizan principalmente métodos experimentales de laboratorio como la titulación potenciométrica.[5] La AL se expresa en unidades de concentración en g L^{-1} o mg L^{-1} como:



$$\text{Acidez Libre (AL)} = [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + \sum_{i=0}^n [\text{Acidos Fuertes}] \quad (8)$$

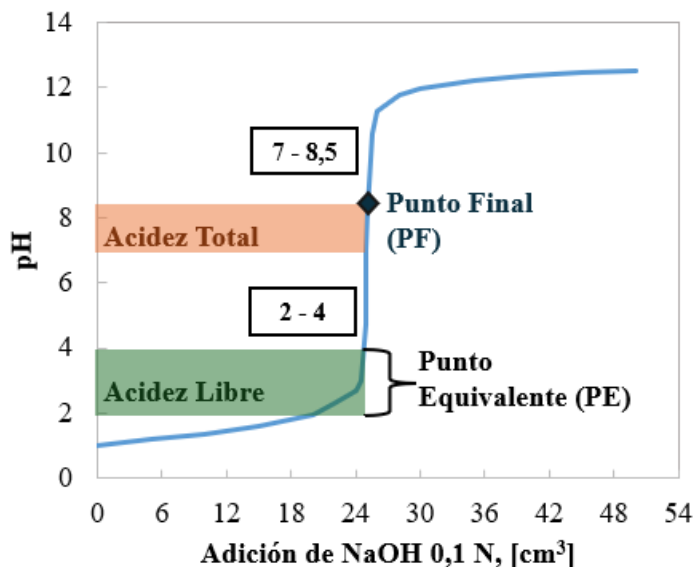


Figura 5: Comportamiento típico de una curva de titulación ácida. [Fuente propia]

La AL permite distinguir entre la cantidad de ácido real disponible para reaccionar, la cual se diferencia de la acidez total. En el caso de los DAM, la AL permite medir y controlar la dosificación correcta de cal (CaO), evitando el exceso de reactivo neutralizante, y en consecuencia mejorar el balance químico y el diseño de los sistemas de tratamientos. En cambio, en los procesos hidrometalúrgicos se traduce a beneficios directos en las operaciones: Para LX, permite ajustar el consumo real de ácido sulfúrico, lo que permite controlar las pérdidas innecesarias y reducir la disolución de impurezas. También se aplica para controlar el pH en LX y en las soluciones de lavado de ripsos a un rango de 1,2 a 2,0; En SX, mejorar la carga del extractante y disminuye la formación de emulsiones; En, EW reduce la precipitación de compuestos como el hierro y asegura una suficiente cantidad de electrolito pobre como materia prima para SX. Luego, en la electrorrefinación permite mantener la estabilidad química del electrolito rico.

Algunos de los problemas frecuentes es la sobreestimación del valor real experimental de la AL, ya que durante la neutralización los iones forman sales básicas que liberan protones adicionales. La presencia de aniones como el fosfato, acetato y oxalato, así como cationes como el ion amonio (NH_4^+), el Fe(III) y el Al(III) , también pueden interferir en la medición, debido al efecto amortiguador que tienen estos elementos durante las valoraciones. [5], [23]



2.3.2. Acidez Total.

La acidez total (AT) es definida como una medida cuantitativa de la capacidad total de una solución en consumir una base estandarizada hasta un valor de referencia o punto final (PF) específico. La AT considera a la AL, la acidez por la hidrólisis de cationes metálicos (Fe(III), Fe(II), Al(III), Mn(II), entre otros), ácidos débiles (CO_2 disuelto, ácido carbónico) y otros ácidos minerales fuertes adicionales. [26] La AT se expresa en unidades de concentración en g L^{-1} o mg L^{-1} como:

$$\text{Acidez Total (AT)} = [\text{AL}] + [\text{HCO}_3^-] + \sum_{i=0}^n [\text{Acidos Debiles}] + \sum_{i=0}^n p_i [\text{Me}_i^{n+}] \quad (9)$$

Donde " Me_i^{n+} " representa a los cationes metálicos hidrolizables, y " p_i " es el n° de protones liberados por la hidrólisis de cada especie " i ".

El PF se relaciona con la AT ya que determina la neutralización de todos los compuestos ácidos presentes hasta un pH específico de 8,2, que es el cambio de color experimental observado por el indicador químico de la fenolftaleína. Este valor aproximado indica el pH donde el CO_2 se convierte principalmente en HCO_3^- . Este límite superior es el "tampón" del carbonato (CO_3^{2-}) que es insignificante en aguas ácidas con valores de pH menores a 3. [7], [26]

Según la norma *SMWW 2310-B* ("Métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales: Acidez") referente al Método de prueba C [28] y la norma *ASTM D1067-02* ("Métodos de prueba estándar para la acidez o alcalinidad del agua") referente al método de prueba A [29], la AT se determina mediante valoración ácido-base y se expresa en comúnmente en unidades de g L^{-1} o mg L^{-1} :

$$\text{Acidez, en } [\text{g H}_2\text{SO}_4 : \text{L}^{-1}] = \frac{[(V_A * C_A) - (V_B * C_B)]}{V_M} * \text{p.e} \quad (10)$$

Donde " V_A " es el volumen de solución titulante (en cm^3), " C_A " es la normalidad de la solución titulante (en N), " V_B " es el volumen de ácido utilizado (en cm^3), " C_B " es la normalidad del ácido utilizado (en N), " V_M " es la alícuota de analito (en cm^3) y "p.e" es el peso equivalente de la especie de análisis de estudio (en g L^{-1}).

Por lo general, esta expresión se utiliza para determinar los mgL^{-1} de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que es la unidad estándar industrial. No obstante, en campos como ciencias ambientales, la acidez puede ser expresada en unidades de mmol L^{-1} . [7] Antiguamente, para determinar el P.F de la AT se utilizaban indicadores de pH, que son sustancias



químicas acido-base que cambian el color de la solución en el PF a un rango de viraje establecido. En la actualidad, estos cambios son detectados al utilizar sensores de pH en titulaciones potenciométricas.

Ambos conceptos de AL y AT se determinan experimentalmente y utilizan la misma expresión en donde la AT siempre será mayor o igual a la AL.

2.4. Método Gran.

El “Método Gran” (o conocido en inglés como *Gran Plot Method*) es una técnica utilizada en química analítica para determinar el PE en titulaciones ácido-base, especialmente útil cuando el cambio de pH a ese punto es difícil de identificar visualmente. Mediante gráficas construidas manualmente y transformaciones matemáticas lineales, el método relaciona la cantidad medida, el pH y el volumen de valorante. El primer método (Gran I) fue publicado en 1950 y lleva este nombre por el químico sueco Gunner Gran. [30]

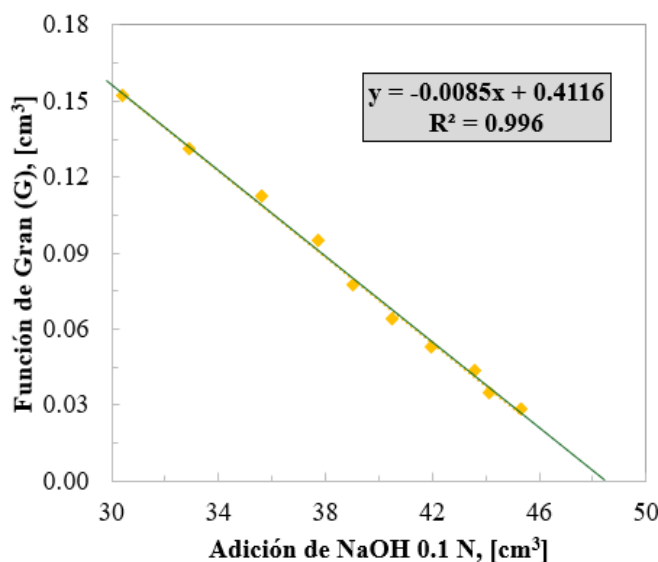


Figura 6: Linealización de solución ácida por Método de Gran. [Fuente Propia]

Tiene la ventaja de que requiere menos puntos experimentales que un gráfico convencional y permite la determinación de la acidez en soluciones con un alto contenido de interferencias. La importancia del método radica en que, en lugar de depender directamente de la curva de titulación, utiliza una función matemática llamada función de Gran (G), que transforma los datos experimentales en una relación lineal. Esta linealización permite proyectar la recta hacia el eje “x” del volumen de titulante añadido y determinar el volumen necesario para neutralizar, determinado el PE permitiendo calcular la AL. [31] En la *Figura 6* se muestra la linealización aplicada a una solución ácida aplicando el método de Gran.



El segundo método (Gran II) es una corrección del Gran I que considera el tipo de solución refiriéndose a los ácidos y bases fuertes o débiles. Fue desarrollado y publicado en 1952, basándose en parte en un método publicado por Sørensen (1951). Este trabajo utilizara el método Gran II, para el análisis de las aguas ácidas sintéticas.

La idea detrás de este método Gran II es la relación entre el pH medido y la concentración del ion protón $[H^+]$: [9]

$$pH = -\log[H^+] \rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \quad (11)$$

La neutralización está determinada por la naturaleza del ácido y la base reaccionantes. La fortaleza de estos ya sea ácidos o bases fuertes y/o débiles, influye directamente en el pH y el punto de equivalencia.

Para este trabajo se estudió la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. Sean " V_0 " es el volumen inicial del ácido fuerte, " C_A " es la concentración de ácido, " C_B " la concentración de la base, " V " es el volumen añadido de base y " V_T " es el volumen total de la disolución. Antes del PE " V_e ", la concentración de los protones de la solución es:

$$[H^+] = C_H = \frac{C_A V_0 - C_B V}{(V_0 + V)} + C_{OH} \quad (12)$$

Cuando $V \leq V_e$, la concentración de iones hidroxilos " C_{OH} " es despreciable, ya que la contribución $[H^+]$ domina frente a $[OH^-]$. Luego, al despejar la ecuación de dilución:

$$C_A V_0 = C_B V_e \quad (13)$$

Sustituyendo " C_A " en la ecuación (12):

$$C_H = C_B \frac{(V_e - V)}{(V_0 + V)} \quad (14)$$

Luego, se reemplaza " C_H " en la ecuación (11):

$$10^{-pH} = C_B \frac{(V_e - V)}{(V_0 + V)} \quad (15)$$

Al multiplicar por ambos lados por $(V_0 + V)$. Entonces, la expresión para la función de Gran (G) puede escribirse como:

$$G = (V_0 + V)10^{-pH} = C_B(V_e - V) = V_T 10^{-pH} \quad (16)$$

En el lado izquierdo se calculan los datos experimentales de pH y volumen total, mientras que al lado derecho muestra la dependencia lineal en " V ". El término $C_B(V_e - V)$ representa los moles de ácido que faltan por neutralizar en ese instante, y a medida que " V " se acerca



a " V_e ", este valor tiende a cero. Como " C_B " es una constante, por lo que algunos autores escriben directamente $V_T 10^{-pH} \propto (V_e - V)$. Al graficar $V_T 10^{-pH}$ contra " V ", se obtiene una línea recta que corta el eje en $V = V_e$. Finalmente, se obtiene " V_e " a partir de la regresión lineal de la gráfica al despejar matemáticamente la ecuación de la recta:

$$0 = mV_e + b \rightarrow V_e = -\frac{b}{m} \quad (17)$$

Donde " m " es la pendiente y " b " es el intercepto. El " V_e " es el volumen de base cuando los moles de base añadidos son exactamente iguales a los moles de ácido inicial, por lo tanto, los moles en exceso de base en la ecuación se hacen cero.

El método de Gran ha sido utilizado en la industria minera en "Cerro Verde" en Perú y "El Abra" en Chile. Los estudios realizados en la minera "El Abra" sugieren que, para medir la AL en una solución de refino, esta debe ser titulada a un hasta un valor de pH de 2,3 utilizando este método de Gran. Esto se debe a que en ese valor se neutraliza la solución ácida sin involucrar la hidrólisis de los cationes metálicos como el Fe(III) y el Al(III). Al superar dicho valor de pH, estos metales comienzan a precipitar e introducir protones adicionales al medio, elevando artificialmente la acidez medida. Además, la empresa ha realizado una modificación al al método de Gran tradicional al adicionar ácido, con la finalidad de cuantificar concentraciones muy bajas de refino y es descontada en el cálculo final permitiendo determinar la concentración real de acidez. En consecuencia, este cambio permitió ajustar aproximadamente $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de ácido en el PLS. [31]

Otras aplicaciones derivan en el uso del método en la calibración de electrodos de vidrio, en la estimación del contenido de carbonato en soluciones y en la determinación de la constante de disociación ácida (K_a) en ácidos y bases débiles a partir de datos experimentales. [30] También se utiliza cuando la concentración de un analito es demasiado baja para determinar los PF, sin embargo, cuando la concentración es comparable a la solubilidad del precipitado, el método no evitará los errores significativos los cuales se pueden solucionar mediante el uso de herramientas computacionales. [32]

2.5. Especiación química en soluciones ácidas sintéticas.

La especiación química (o iónica) indica la distribución de las diferentes formas de un elemento químico en una solución, ya sea como cationes, aniones, complejos cargados y especies neutras. Estos elementos dependen de factores como el pH, la temperatura, el ORP, las concentraciones de otros compuestos, etc.



En este trabajo, se estudiará el sistema acuoso compuesto por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - FeSO_4 - CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O . En primera instancia se debe identificar los principales elementos independientes presentes en el sistema acuoso, como los cationes como el H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} y los aniones como el SO_4^{2-} , OH^- , dando un total de seis especies químicas. Luego, se identifican las reacciones químicas que forman las especies secundarias (complejos, productos por hidrólisis, par ácido-base) y el valor de la constante de equilibrio (K) correspondiente. Estas reacciones químicas se pueden encontrar principalmente en las bases de datos del software *Phreeqc*, siendo las más utilizadas: *phreeqc.dat*, *llnl.dat*, *wateq4f.dat*, *minteq.v4.dat* y *core10.dat*. [13], [33] En este sistema, la mayor parte de estas reacciones se componen de sulfatos básicos/complejos, e hidrólisis de iones metálicos.

$$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-; \quad K_{a1} = \frac{a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}^+} + a_{\text{SO}_4^{-2}}} = \frac{\gamma_{\text{HSO}_4^-} m_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} + \gamma_{\text{SO}_4^{-2}} m_{\text{SO}_4^{-2}}} \quad (18)$$

A continuación, se realiza el balance de masa para cada uno de los componentes de la solución, principalmente para el hierro, cobre y sulfato. Esta se expresa como:

$$\text{TOT } X_j = \sum_{i=1}^{N_{sp}} v_i m_i \quad (19)$$

Donde " X_j " es el elemento principal " j ", " m_i " es la especie química " i " que contiene al elemento " X_j " en la solución, " v_i " es el número de átomos del componente " X_j " contenido en una molécula de las especies química " i " y " N_{sp} " es el número total de especies químicas presentes en la solución.

Por último, se construye una tabla a partir del "Método del Tableau" de Morel que permite entender visualmente la distribución de las especies en el agua. Estas tablas compilan sistemáticamente en una matriz los componentes (fases minerales), los iones, el balance de protones (TOTH) y el logaritmo de la constante de equilibrio (Log K). En la matriz cada fila es una reacción de formación (o disociación), y cada columna es una especie química, mientras que cada celda indica el valor del coeficiente estequiométrico: si el valor es positivo, la especie aparece como producto de la reacción, y si el valor es negativo, la especie aparece como reactivo. [17]

El valor del Log K es muy importante, ya que define la fuerza iónica, la estabilidad y la dirección de formación de las especies. *Phreeqc* obtiene este parámetro (a una temperatura de 25°C) al relacionar el coeficiente de actividad iónica (γ_i) de las especies de la ecuación



de WATEQ de Debye-Hückel extendida y la actividad de la especie (a_i), en donde el Log K no es más que el cociente entre la actividad de los productos y reactantes [33]:

$$\log \gamma_i = - \left(\frac{A \cdot z_i^2 \cdot I^{0.5}}{1 + B \cdot a_i \cdot I^{0.5}} - b_i \cdot I \right), \quad I \leq 1 \text{m} \quad (20)$$

Donde " γ_i " es el coeficiente de la actividad iónica de la especie " i ", " z_i " es la carga iónica de la especie " i ", " A " y " B " son constantes del solvente que dependen de la temperatura y presión, " a_i " es el parámetro de tamaño iónico " $\dot{A}$ ", " b_i " parámetro que ajusta fuerzas iónicas altas y " I " es la fuerza iónica del sistema.

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (21)$$

Donde " a_i " es la actividad de la especie " i " y " m_i " molalidad de la especie " i ".

$$\text{Log K} = \text{Log} \left(\frac{\prod (a_{\text{productos}})^c}{\prod (a_{\text{reactantes}})^c} \right) \quad (22)$$

En el Anexo 1 se pueden visualizar el Tableau aplicado al sistema de estudio para la solución C de trabajo.

2.6. Uso de sensores virtuales y físicos.

Un sensor virtual (también conocido como *soft sensors* en inglés) es un modelo matemático o algoritmo realizado a través de un software que estima o predice variables difíciles, lentas y/o costosas, a partir de otras variables que son fácilmente medibles y baratas obtenidas con sensores físicos reales (también conocido como *hard sensors* en inglés). [34] Esta herramienta actúa como si fuera un sensor, que permite estimar una magnitud sin la necesidad de un dispositivo físico dedicado a medir dicha variable.

El monitoreo en tiempo real ha sido un aspecto esencial de la digitalización de procesos, por ejemplo, en plantas de tratamiento de aguas residuales. La mayoría de las mediciones de parámetros convencionales a través de pruebas de laboratorio pueden durar varias horas o incluso días. Para evitar este inconveniente, se han desarrollado los *soft sensor* que permiten interpretar de forma rápida y fácil los datos de los parámetros medidos. Esta alternativa es más económica y puede llegar a acortar el tiempo de medición de los parámetros de interés.[8] El concepto consiste en utilizar mediciones existentes (variables de entrada) y un modelo predictivo para calcular una nueva variable de salida que no se está midiendo directamente.

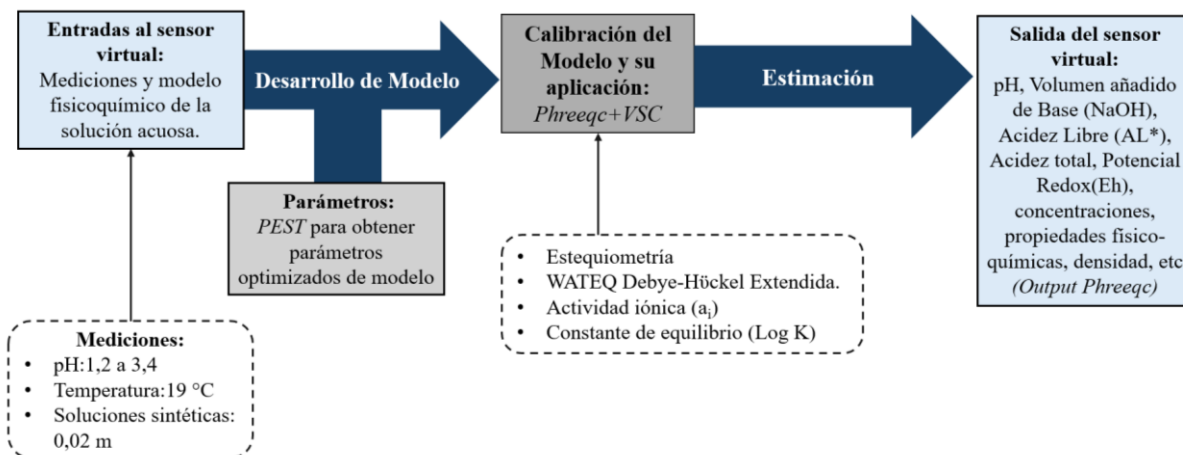


Figura 7 : Principales componentes de un soft sensor aplicados en la estimación de la acidez libre. [Fuente Propia]

El esquema plantea el modelo de *soft sensor* utilizado en este trabajo y sus principales componentes: entrada al sensor virtual, parámetros, desarrollo del modelo, calibración del modelo y su aplicación, estimación de variables y la salida del sensor virtual. (ver la Figura 7). A modo de complemento a la medición de la AL en titulaciones ácidas se integra el sensor virtual, el cual utiliza mediciones y propiedades fisicoquímicos de las soluciones acuosas para desarrollar el modelo y para estimar parámetros que me permitan optimizar dicho modelo. Luego la calibración del modelo se aplica mediante las herramientas computacionales, y por último poder estimar la AL y otras variables en la salida del sensor.

2.7. Herramienta Computacional

2.7.1. Phreeqc Interactive.

Phreeqc (acrónimo *PH-REdox-EQuilibrium-C*) es un programa informático escrito en lenguaje de programación C y C++, diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos acuosos implementando varios modelos acuosos a partir del uso de bases de datos. De estos modelos acuosos existen dos de asociación de iones correspondientes al *WATEQ4F* y el propuesto por el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore, también hay otros como el modelo de interacción de iones específicos como el *Pitzer* o *SIT*. Se analizan los equilibrios multicomponente, la cinética en soluciones y fenómenos de transporte. Fue creado por Dr. David L. Parkhurst, en colaboración con el servicio geológico de los Estados Unidos (USGS). Actualmente, existe *Phreeqc versión 3* que permite realizar especiación química de diferentes compuestos y elementos, para estimar el pH, la densidad, la



distribución de las especies acuosas, los índices de saturación, el error porcentual, entre otros. [13]

Para ejecutar *Phreeqc* se requieren dos archivos los cuales permiten definir el modelo termodinámico y el tipo de cálculo a realizar: el archivo de entrada (*input*) y la base de datos que es un archivo externo. En su versión más reciente, el programa cuenta con veinte archivos de bases de datos las cuales son: *Amm.dat*, *ColdChem.dat*, *Concrete_PHR.dat*, *Concrete_PZ.dat*, *core10.dat*, *frezchem.dat*, *iso.dat*, *Kinec.v2.dat*, *Kinec.v3.dat*, *lnl.dat*, *minteq.dat*, *minteq.v4.dat*, *phreeqc.dat*, *phreeqc_rates.dat*, *PHREEQC_ThermoddemV1.10_15Dec2020.dat*, *phreeqcAMDTreat.dat*, *pitzer.dat*, *sit.dat*, *Tipping_Hurley.dat* y *wateq4f.dat*. Cada una de estas bases de datos se complementan entre sí y están abiertas a mejoras continuas a partir investigaciones con la finalidad de obtener nuevos datos experimentales, y son añadidas en el *input* del programa, específicamente en los bloques *SOLUTION_SPECIES* y *PHASES*.

Los archivos de entrada en *Phreeqc* se realizan por medio de palabras claves o *Keywords* en bloques de datos. Los bloques serán utilizados en este trabajo son las siguientes [13]:

- *SOLUTION*, define la composición de la solución acuosa a estudiar. Permite indicar características iniciales de la solución, como el pH, el potencial redox, la temperatura, la densidad, el volumen de agua desionizada, la concentración de los elementos químicos presentes y sus respectivas unidades (en g L⁻¹ o mol (kg w)⁻¹). Se procede a guardar usando el comando *SAVE solution*.
- *SOLUTION_MASTER_SPECIES*, se utiliza para definir el nombre de un elemento y las especies maestras primarias y secundarias. Además, se define el peso molecular de dicho elemento y su alcalinidad.

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
#element  species  alk  gfw_formula  element_gfw
Fe         Fe+2      0    Fe          55.847
Fe(+2)     Fe+2      0    Fe
Fe(+3)     Fe+3     -2    Fe
S          SO4-2      0    SO4         32.064
S(6)       SO4-2      0    SO4
Cu         Cu+2      0    Cu          63.546
Cu(+2)     Cu+2      0    Cu
```

Figura 8: Bloque *SOLUTION_MASTER_SPECIES* perteneciente a la base *phreeqc.dat*.

En la *Figura 8* se observa el formato del bloque *SOLUTION_MASTER_SPECIES*. Las especies se añaden en el siguiente orden de datos: nombre elemento, especies



maestra, alcalinidad, peso molecular de la formula y peso molecular. Tanto el elemento como la especie maestra deben indicar su estado de valencia. Si no utiliza paréntesis es una especie maestra primaria, en cambio, si utiliza paréntesis es una especie secundaria.

- **SOLUTION_SPECIES**, permite definir reacciones químicas asociadas a la solución. Además, se definen parámetros relevantes como la entalpía de la reacción a 25 °C ($-\Delta H$) en kJ mol^{-1} a través de la relación de Van't Hoff presentada en la ecuación 24, el logaritmo de la constante de equilibrio para la reacción a 25°C ($\log K$) o también la ecuación de Shomate ($-\text{analytic } A_1 A_2 A_3 A_4 A_5 A_6$) cómo se observa en ecuación 23, el coeficiente de actividad de Debye-Hückel para cada especie acuosa ($-\gamma_i$) y el volumen molar de especies individuales (v_m) asociado a la ecuación Redlich Rosenfeld modificada por Helgeson Kirkham Flowers (HKFmoRR) como se observa en la ecuación 25. [33]

$$\log_{10}K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log_{10}T + \frac{A_5}{T^2} + A_6 T^2 \quad (23)$$

Donde " A_n " son coeficientes que dependen de la temperatura en función de la base de datos utilizada.

$$\frac{d(\log_{10}K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (24)$$

Donde " ΔH° " es el cambio de entalpía estándar de la reacción y " R " es una constante física que establece una conexión entre la escala de energía y la escala de temperatura a nivel molecular.

$$V_{m,i} = V_{m,i}^0 + 0,5z_i^2 A_v \frac{I_s^{0,5}}{1 + a_i B_v I_s^{0,5}} + \left(i_{1,i} + \frac{i_{2,i}}{T - 228} + i_{3,i}(T - 228) \right) \quad (25)$$

Donde " B_v " es el parámetro B de Debye-Hückel, " a " es el parámetro de tamaño iónico, " A_v " es el límite de la pendiente de Debye-Hückel, " T " es la temperatura en Kelvin, " i_n " son coeficientes ajustables a datos experimentales, " z_i " es la carga iónica de la especie " i ", por último, " $V_{m,i}^0$ " que es el volumen específico a una dilución infinita.

La base de datos "*phreeqc.dat*" es compatible con el modelo de coeficiente de actividad del modelo de WATEQ de Debye-Hückel extendido (ver la ecuación 20).



```
SOLUTION_SPECIES
1.0000 Na+ + 1.0000 SO4-2 = NaSO4-
      -gamma 5.5 0.01
#      -log_k 0.6
      -delta_h -14.4 #kJ
      -analytic 255.903 0.10057 0 -1.11138e2 -8.5983e5
      -Vm 1.99 -10.78 21.88 -12.7 1.601 5 32.38 501 1.565e-2 0.2325
```

Figura 9: Ejemplo de Bloque SOLUTION_SPECIES.

En la *Figura 9* se observa la formación de anión Sulfato de Sodio (NaSO_4^-) el cual es un complejo débil entre los iones Na^+ y SO_4^{2-} , con sus respectivas propiedades químicas involucradas.

- *PHASES*, permite incorporar un compuesto químico al definir su nombre y reacción química de formación a partir de las especies existentes en la base de datos y las propiedades químicas involucradas.

```
PHASES
Fe(OH)3(ppt)
Fe(OH)3 + 3.0000 H+ = 1.0000 Fe+3 + 3.0000 H2O
#      -log_k 5.6556
      -delta_h -84.0824 #kJ/mol
      -analytic -1.3316E+2 -3.1284E-2 7.9753E+3 4.9052E+1 1.2449E+2
      -Vm 34.36
```

Figura 10: Ejemplo de compuesto químico en Bloque PHASES.

Por ejemplo, en la *Figura 10* muestra la especie química de hidróxido de hierro (III) como un precipitado que se puede formar en la solución acuosa.

- *EQUILIBRIUM_PHASES*, se utiliza para modelar el equilibrio químico entre la solución acuosa y las fases puras, ya sean minerales o gases. Su función es permitir que estas fases reaccionen de manera reversible: pueden precipitar si la solución está sobresaturada o disolverse si está subsaturada, hasta alcanzar un estado de equilibrio químico ($IS = 0$). Se deben incluir los compuestos químicos que ya han sido definidos previamente en el bloque *PHASES*. El primer valor es el índice de saturación (IS) deseado (generalmente cero para indicar equilibrio), mientras que el segundo valor representa la cantidad de moles iniciales de la fase que el programa utiliza como referencia para la reacción.
- *REACTION*, se utiliza para añadir paso a paso un compuesto químico a la solución acuosa. El reactivo se añade en cantidades molares y se definen en cantidad de “pasos”. Importante diferenciar entre la cantidad de reactivo utilizado diluido en agua.



- *USER_PRINT*, permite visualizar los resultados de las operaciones y/o mostrar texto en la ejecución de la simulación (*Output*). El texto requiere ser escrito entre comillas, no así las variables definidas.
- *USER_PUNCH*, permite al programa crear datos que se escribirán en un archivo de salida, específicamente en *SELECTED_OUTPUT*. Se definen las variables de salida con *-headings*.
- *SELECTED_OUTPUT*, crea un archivo de salida "*filename.out*", para ser procesado en hojas de cálculo u otros softwares. El archivo de salida seleccionada contiene una columna para cada dato definido, los cuales se deben indicar en el código previamente. (ver la *Figura 11*)

```
SELECTED_OUTPUT
-file filename.out
-ph true
-water true
-totals Cu(2) Fe(2) Fe(3)
-user_punch true
-percent_error true
```

Figura 11: Ejemplo de Bloque SELECTED_OUTPUT.

- *USER_GRAPH*, este comando permite construir graficas al ejecutar la simulación. Los parámetros definidos irán controlando la apariencia del gráfico: *-chart_title* define el título del gráfico, *-axis_titles* define el título de los ejes x e y, *-axis_scale x_axis/y_axis* define el rango de valores numéricos visualizados en la gráfica, *-plot_tsv_file* permite graficar datos externos al programa, *plot_xy* define las variables a graficar, el color, el símbolo/línea y el espesor.
- *END*, indica que la finalización del código.

Cuando es analizado el archivo de salida del *Phreeqc (Output)* el programa entrega una serie de resultados cruciales en la simulación. Al inicio ofrece un resumen detallado que incluye el tiempo de ejecución, se detallan propiedades fisicoquímicas (pH, pe, etc), la especiación química y la composición de las especies disueltas, los índices de saturación (IS) de los minerales, entre otros análisis. Para que la simulación sea considerada valida, es esencial que el error porcentual sea igual o cercano a cero.

2.7.2. PEST.

PEST (Modelo Independiente de Estimación de Parámetros & Análisis de Incertidumbre) es un software de código abierto que permite calibrar automáticamente los modelos numéricos independientes no lineales. Su función principal es interpretar datos, ajustar parámetros



(calibración de modelo) y realiza un análisis predictivo para que los resultados coincidan lo mejor posible con las observaciones experimentales. *PEST* resuelve mediante iteraciones de los parámetros, utilizando algoritmos de optimización con el Gauss-Marquardt-Levenberg, a partir de la minimización multidimensional utilizando series de Taylor.

PEST funciona acoplado al *Phreeqc* versión *batch*, lo que permite estimar parámetros según la base de datos utilizada. La optimización se basa en minimizar la función objetivo (Ω):

$$\Omega = \sum w_i (Y_{mod,i} - Y_{exp,i})^2 \quad (26)$$

Donde " w_i " es el factor de peso para la observación " i ", " $Y_{mod,i}$ " es el valor " i " calculado por el modelo simulado por *Phreeqc* y " $Y_{exp,i}$ " es el valor experimental " i " medido.

Para ejecutar *PEST* con *Phreeqc*, son necesarios cuatro archivos de entrada:

- 1) Plantilla de Entrada (*filename.tpl*), se genera a partir del archivo de entrada (*Input*) del *Phreeqc*. Se deben definir los parámetros a estimar por *PEST* al reemplazar por "@ @ " aquel valor que se desea encontrar. El número de espacios "@ @ " debe ser suficiente para el valor estimado.
- 2) Archivo de control *PEST* (*filename.pst*), controla el proceso de iteración al indicar los valores iniciales y los límites de los parámetros, las observaciones, el nombre de los modelos y los cuatro archivos de entrada.
- 3) Archivo de instrucciones de salida (*filename.ins*), le indica a *PEST* como debe analizar el archivo de resultado, para que pueda comparar las mediciones experimentales con la simulación en *Phreeqc*. Los datos experimentales se leen como observaciones las cuales deben ser enumeradas.
- 4) Archivo por lotes que ejecuta *PEST* (*filename.bat*), permite integrar los cuatro archivos *PEST*.

Al ejecutar, se crearán nuevos archivos en la carpeta de datos. Estos archivos presentarán diferentes extensiones siendo las más importantes: *filename.sen* y *filename.seo* que contienen datos sobre parámetros y la sensibilidad de las observaciones, *filename.prn* entrega los resultados de los parámetros encontrados por *PEST* y el *filename.out* que entrega los resultados del *Output* en *Phreeqc* con el ajuste realizado en *PEST*.



CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

En esta sección se presenta la metodología empleada en este trabajo. El desarrollo del trabajo se compone de una parte experimental y otra conformada por las simulaciones el acople para el sensor virtual que permitirá estimar la AL.

3.1. Metodología Experimental.

A continuación, se hará una descripción de los elementos utilizados para el desarrollo de los procedimientos experimentales:

3.1.1. Reactivos.

- Sulfato de hierro (III) o sulfato férrico heptahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Meyer, $\geq 99\%$ pureza
- Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Química del Sur, 98% mín. pureza
- Hierro (II) Sulfato 7-hidrato o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Winkler Ltda, 99% pureza
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Química del Sur, 98% concentrado
- Hidróxido de Sodio (NaOH) Loba Chemie, 98% al 100% pureza
- Soluciones Buffer de pH 7 y 4, Winkler Ltda.

3.1.2. Equipos.

- Contador Digital de Gotas Inalámbrico PS3214, *Pasco*. También conocido por su nombre en inglés *Wireless Drop Counter*, es un dispositivo que mide la cantidad de gotas que caen mediante un sensor de ultrasonido ubicado en una abertura rectangular (ventana de goteo), que monitorea las gotas en tiempo real y convierte dicha información en volumen adicionado (en cm^3). En el proceso caen gotas muy pequeñas (menores a 0,5 mm de diámetro), llegando hasta 40 gotas por segundo. Tiene un soporte que permite montar sensores de pH, conductividad, ORP y temperatura.[10], [35]
- Titulador Potenciométrico automático HI931, *Hanna*. Equipo de titulación personalizable para ácidos, bases, redox y iones selectivos, medidos al instante. Contiene una bureta de 25 cm^3 , un electrodo de pH a un rango de -2 a 20 ($\pm 0,001$) con 5 puntos de calibración y un sensor de temperatura de -5 a 105°C ($\pm 0,001^\circ\text{C}$). [12]
- Balanza Analítica TE124S, Sartorius, máx 120 g, resolución 0,1 mg



3.1.3. Instrumentos.

- Sensor de pH inalámbrico (PS-3204) entre rangos de 0 a 14. Ofrece una alta resolución 0,02 pH, un rango de temperatura de 5 a 60°C y precisión $\pm 0,1$ con calibración. Utiliza 2 puntos para calibración. [36]
- Sondas de Temperatura de Respuesta Rápida (*Fast Response Temperature Probe* PS-2135) las cuales se conectan a un sensor *Wireless Temperature Link*. Estas sondas están diseñadas para tener una masa térmica muy baja, lo que significa que su temperatura cambia rápidamente. Aunque la exactitud depende del sensor al que se conecten, estas sondas están diseñadas para permitir una alta resolución entre 0,0025 [°C] a 0,01 [°C]. La sonda es ideal en soluciones con alta acidez. [37]

3.1.4. Materiales.

- Pipeta Hirschmann® Techcolor Germany 10 cm³ $\pm 0,05$ cm³
- Pipeta Glass y Recicolor HBG 5 $\pm 0,05$ cm³
- Propipeta
- Agua desionizada
- Soporte para laboratorio metálico
- Jeringa 50 cm³, Nipro
- Goteros de plástico 3 cm³
- Bandejas cuadradas para pesar
- Probeta graduada 1000 cm³
- 3 vasos Precipitados Boeco, Duran y JOAN LAB 250 cm³
- Matraz aforado ISO LAB Labware 200 $\pm 0,15$ cm³
- Matraz aforado Hirschmann® Techcolor Germany 500 $\pm 0,25$ cm³
- Matraz aforado Glassco 1000 $\pm 0,4$ cm³

3.1.5. Calibración del sensor de pH.

Cualquier sensor electroquímico requiere de una calibración previa para proporcionar mediciones precisas. Un sensor de pH estándar emite una señal en milivoltios (en mV) que corresponde a un valor de pH. Una salida de 0 mV es igual a un valor de pH igual a 7 (ver la *Figura 12*). Mover una unidad de pH a lo largo de la escala en cualquier dirección corresponderá a un cambio en el voltaje de 59 mV. Ese cambio, corresponde a la “pendiente” del sensor. No existen sensores con salidas perfectas, siempre ocurrirán variaciones. [38]

ACIDS							BASES							
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
+414	+355	+296	+237	+177	+118	+59	00	-59	-118	-177	-237	-296	-355	-414

Figura 12: Escala de pH en función del voltaje (mV) del sensor.

El procedimiento para calibrar consiste en utilizar al menos dos puntos de datos conocidos para ajustar los valores de pH asociados con la salida en unidades de mV. Es común utilizar como solución tampón (buffer) el pH 1, 4 y 7, entre otros. Agregar más puntos aumenta la precisión.[39]

3.1.6. Soluciones sintéticas de estudio.

Se prepararon tres soluciones ácidas sintéticas a partir de la mezcla entre reactivos químicos, ácido sulfúrico y agua desionizada. A partir del balance estequiométrico se pudo cuantificar la cantidad necesaria de cada reactivo para formular una solución que contenga una concentración de 0,02 m.

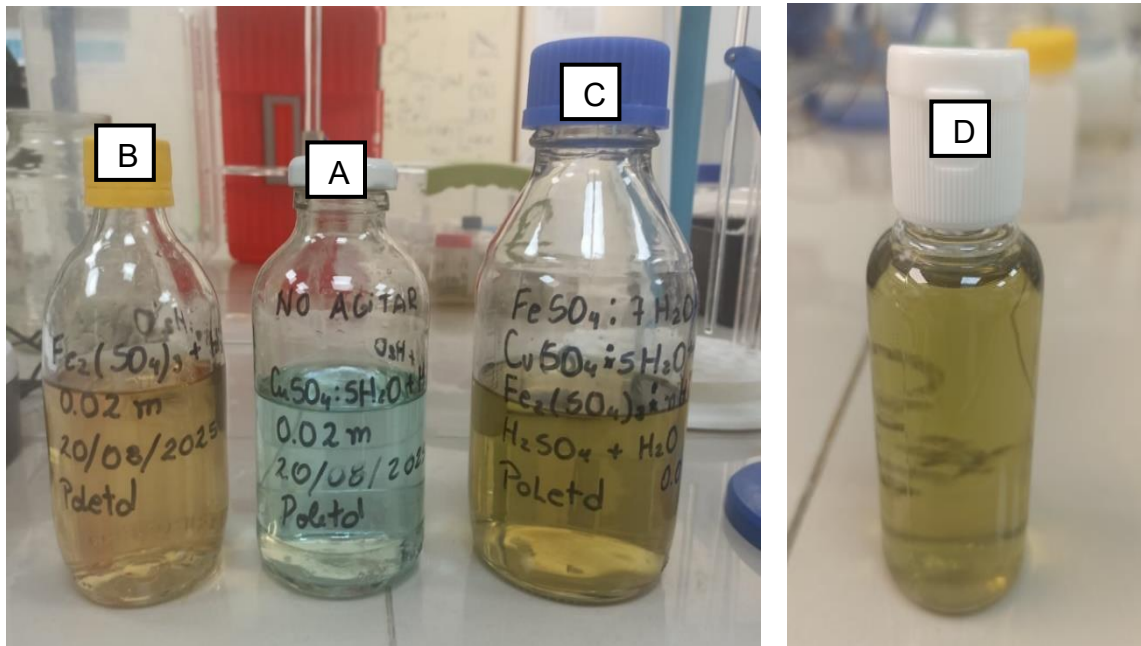


Figura 13: (Imagen Izquierda) Soluciones sintéticas formuladas en laboratorio. De izquierda a derecha se encuentra primero la solución B, luego la solución A y por último la solución C. (Imagen Derecha) Solución D de Refino (Planta Catemu).



Estas cuatro soluciones de trabajo están compuestas por (ver la *Figura 13*):

- A. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- C. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- D. Refino (Planta Catemu, Cemin)

Se añadieron 10 gotas de ácido sulfúrico (en un volumen de $0,5 \text{ cm}^3$) para ajustar el pH a un valor cercano a 1,5, similar a las aguas ácidas de los DAM en las soluciones sintéticas. [1], [3], [40] La solución D solo será utilizada como un valor referencial para la aplicación del “Método de Gran”.

Tabla 2: Mediciones de metales por espectroscopía de absorción atómica, cloruro y el sulfato mediante potenciometrías y otras mediciones en las soluciones de estudio.

Solución	A	B	C	D
Masa ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), g	0,997	-	1,485	-
Masa ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), g	-	2,186	3,280	-
Masa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), g	-	-	0,912	-
Pesos Moleculares (PM), g mol⁻¹				
PM($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	249,7	-	249,7	-
PM($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	-	399,9	399,9	-
PM($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	-	-	151,9	-
Concentración del metal, g L⁻¹:				
Cu	1,27	-	1,27	0,545
Fe(III)	-	2,16	2,16	3,38
Fe(II)	-	-	0,56	23,3
SO_4^{2-}	5,53	9,35	12,42	255
Cl	-	-	-	30,15
Ca	-	-	-	10,56
Na	-	-	-	10,75
Al	-	-	-	21,5
Mg	-	-	-	18,7
Volumen H_2SO_4 , cm^3	0,5	0,5	0,5	-
Volumen Total, cm^3	200	200	300	-
Temperatura, °C	18,5	18,4	18,8	18
pH	1,84	1,8	1,97	1,2
Densidad, g cm^{-3}	1,004	1,008	1,013	1,317

El cálculo del factor de hidratación “n” asociado al sulfato férrico (III) es de 9,18, el cual no es un valor entero estequiométrico. Al ser un reactivo de laboratorio, es común que, al ser un compuesto higroscópico, puede absorber humedad del ambiente o perder agua.



También se ve afectado por la presencia de impurezas lo que puede tener efecto en la masa. Para fines prácticos, se utilizará el valor entero estequiométrico más cercano correspondiente al nonahidrato ($n = 9$) el cual es un valor que se utiliza en el reactivo al ser comercializado como coquimbita. [54] Por último, es importante destacar que este valor sólo es válido aplicado a solución B. (ver la *Anexo 10*)

El balance químico de los reactivos utilizados en la formulación de las soluciones sintéticas, el análisis por espectroscopia de AA de la concentración de los metales incluyendo la solución D de refino y las mediciones de sus condiciones iniciales se encuentran en la *Tabla 2*.

3.1.7. Análisis por espectroscopia por Absorción Atómica (AA)

La concentración de Cu y Fe fue determinada mediante análisis químicos, por medio de AA utilizando el equipo *Perkin PinAAcle 900F Flame* y el software analítico *Winlab 32*. En todas muestras de análisis se les realizó una dilución 100, es decir, 1 cm³ de muestra en un matraz aforado de 100 cm³. Se utilizó cloruro de potasio (KCl) al 10% del volumen del matraz (10 cm³) y se aforo con agua desionizada. Las diluciones se realizan para cumplir el rango de calibración de lectura del equipo. Los resultados se representan en unidades de g L⁻¹. En el *Anexo 8* y *Anexo 17* se observan los resultados entregados, al igual que en la *Tabla 2*.

Es importante considerar el error relativo asociado a los resultados de las diluciones obtenidas por AA, para saber si es posible utilizar los resultados de las concentraciones para determinar el factor “n” en la solución B. El *Anexo 10* presenta los cálculos asociados al error del balance iónico (E_{BI}) aplicado a la solución, entregando un valor resultante de 2,81%, lo cual está dentro del rango de valores que se considera aceptable (entre -5 y 5).

3.1.8. Determinación de densidad a través de Picnometría

Mediante el uso de un picnómetro de 25 cm³, se procedió a determinar la densidad de las soluciones de estudio. El procedimiento experimental inicial al pesar con la balanza analítica el picnómetro seco y limpio (M_1), para luego volver pesar el mismo picnómetro con agua desionizada (M_2). A continuación, se mide la temperatura del agua desionizada para determinar la densidad del agua. En el caso en que la temperatura comience a variar en un rango, se debe extrapolar según la “Tabla de densidades del agua en función de la temperatura” para determinar el valor exacto de la densidad del agua desionizada (P_w). [41] Por último, se debe pesar el picnómetro con el analito (M_3). El cálculo de la densidad de la muestra está dado por la expresión vista en el *Anexo 2*.



3.1.9. Procedimiento experimental para el “Método de Gran”

El método requiere necesariamente de los siguientes insumos: NaOH a 0,3 N, ácido sulfúrico 98% concentrado, el analito y agua desionizada. Para estandarizar la base titulante, se utilizó ácido sulfúrico en vez del ftalato de potasio (KHP) con la fenolftaleína al 0,1% en alcohol. Los materiales y equipos se componen de una bureta de 50 cm³, vaso precipitado de 200 cm³, un sensor de pH y de temperatura, un matraz aforado 250 cm³, un agitador magnético con barras magnéticas y un sistema de sujeción para los sensores. En el *Anexo 3* se observa el sistema de trabajo que se utilizó en el laboratorio.

El procedimiento experimental consiste en tomar una alícuota de 10 cm³ de analito y trasvasiar en un vaso precipitado de 200 cm³ (mínimo). Luego, adicionar al vaso precipitado 10 cm³ de solución de 20 gL⁻¹ de ácido sulfúrico diluido previamente en un matraz aforado de 250 cm³, lo que equivale a un volumen diluido de 2,788 cm³ ácido sulfúrico concentrado. La mezcla en el vaso precipitado es agitada levemente para homogeneizar y es aforado con agua desionizada hasta los 100 cm³. La base titulante fue preparada adicionando 4 g de NaOH en estado sólido en un matraz aforado de 1000 cm³. Se agrega agua lentamente, ya que el NaOH es muy exotérmico y peligroso. Esta solución es agregada a la bureta de 50 cm³ que se utilizará para titular la solución. Para realizar los cálculos respectivos de volúmenes y masa, se utilizó la ecuación de dilución descrita en el *Anexo 4*.

El sensor de pH es sumergido en el vaso precipitado. Este debe ser calibrado en un rango de 1 a 4. Antes de comenzar la valoración, se debe registrar el pH y la temperatura inicial de la muestra. El pH de la muestra debe ser mayor o igual a 1,2, de lo contrario debe ser nuevamente diluida. En un inicio, el NaOH se adiciona lentamente hasta llegar al pH 1,8, se anota el gasto, luego se procede a continuar a pH 1,85, 1,9 y 1,95 anotando el gasto correspondiente al pH. El proceso termina, una vez que la solución llegue a un pH cercano a 3,8. Es importante observar cambios visibles en la solución como el color y si se perciben precipitados.

Los resultados obtenidos se llevan a un gráfico de potenciometría (con rectificación de línea recta) a partir de la función de Gran (G) (ver la ecuación 16) y el volumen de gasto de base titulante. Por último, la concentración de AL en la solución a partir del “Método Gran”, se obtiene dada la expresión vista en el *Anexo 5*.

3.1.10. Titulación potenciométrica utilizando el sensor contador de gotas inalámbrico (Pasco)

El dispensador de gotas consta de una jeringa de 50 cm³ (con el embolo retirado), la conexión entre las 2 válvulas de paso; un extremo unido a la jeringa y la otro a la punta de goteo. Esta estructura necesita una varilla de soporte metálico para sujetar la jeringa como si fuera una bureta. En la varilla se colocar primero el sensor antes que el dispensador de gotas. (ver la *Figura 14*)

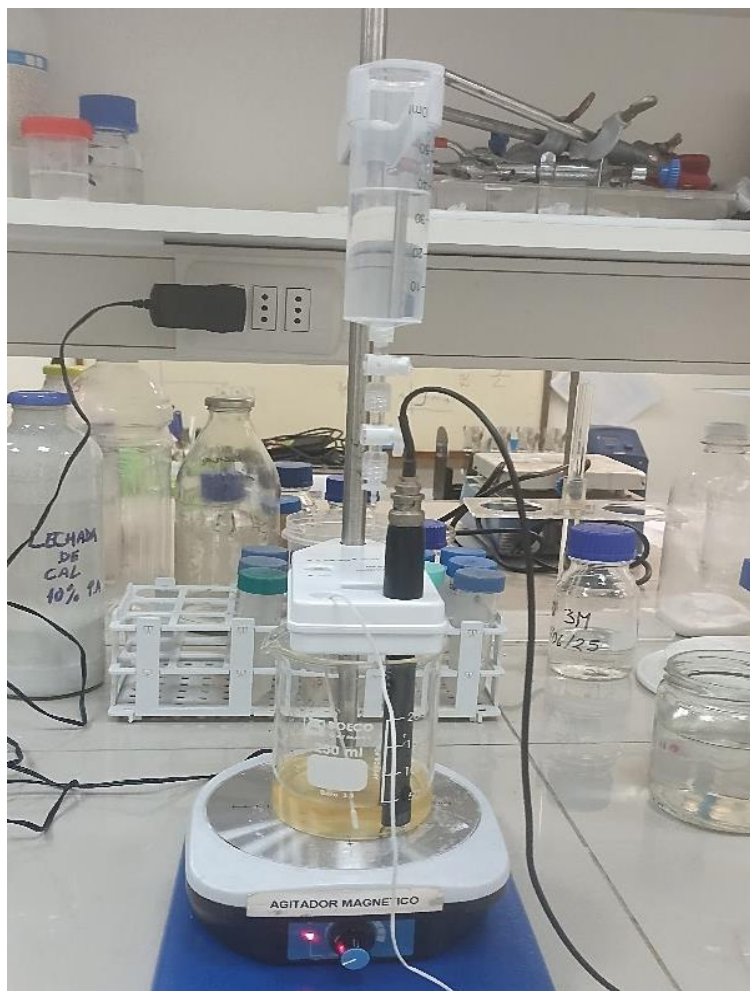


Figura 14: Montaje de titulación con sensor PS-3214.

El sensor debe ser calibrado previamente, para regular la velocidad de caída y la forma de la gota. El dispensador de gotas contiene 2 válvulas de paso: la llave inferior regula el caudal y la llave superior “abre y cierra” el paso de la solución titulante. La llave superior debe estar siempre abierta (manija vertical) o cerrada (manija horizontal) y la llave inferior debe estar



siempre fija. En primera instancia se regula la velocidad de caída de gota al dejar abierta la llave superior, mientras se regula la llave inferior.

Para calibrar, la jeringa debe contener la solución titulante y las válvulas ajustadas, además de alinear la punta de goteo con la abertura rectangular del sensor. Luego, se coloca una probeta graduada de 10 cm^3 debajo de la abertura rectangular para que pueda dar lectura al volumen graduado a partir de las gotas que caen. Usando la aplicación *SPARKvue*, se configura el sensor y se introduce un volumen conocido (por ejemplo, 1 cm^3) el cual será medido en la probeta graduada y se hará conteo de las gotas que caen en función de ese volumen. La relación entre el volumen y el número de gotas (en este caso, 20 gotas por cm^3) se usa para calcular el volumen individual de cada gota, que en este ejemplo es de 1 cm^3 .

Antes de comenzar a titular, es necesario preparar previamente la solución estándar de NaOH a una determinada concentración normal (N). El proceso para diluir la muestra es el mismo que se utilizó para el “Método de Gran”, siendo 10 cm^3 de alícuota de analito, en un vaso precipitado de 250 cm^3 y aforar con agua desionizada hasta 100 cm^3 (exceptuando la adición de 20 g L^{-1} de ácido sulfúrico).

3.1.11. Titulación potenciométrica automática con equipo Hanna.

Mediante el uso del equipo Hanna *HI931* titulador potenciométrico automático (ver la *Figura 15*) y modificar el procedimiento experimental “*HI1005EN* acidez del agua” [12] proporcionado por el manual del equipo.

El equipo cuenta con un electrodo combinando de pH (*HI1131-B*), una sonda de temperatura (*HI7662-T*), un agitador mecánico y una bureta de 25 cm^3 . Los reactivos utilizados son el NaOH 0,1 N, el ácido sulfúrico 98%, agua desionizada y el analito de estudio. Además, se requiere de un vaso precipitado de 250 cm^3 para la dilución y un matraz aforado de 500 cm^3 preparado con 2 g de NaOH en estado sólido.

Para comenzar, primero el dispositivo se conecta el electrodo de pH, el agitador y la sonda de temperatura al titulador. Luego, se instala la bureta y se debe llenar con NaOH en su totalidad (en la bomba 1), verificando que no haya burbujas de aire. Si es necesario, se debe cebar la bureta hasta que todo el aire sea eliminado por completo. El electrodo de pH debe ser calibrado previamente en el rango de trabajo para soluciones ácidas, que está entre pH 1 y 4.



Figura 15: Montaje de titulación con equipo Hanna HI931.

En el menú principal del equipo, se procede a copiar el método de “Acidez del agua” con carbonato de calcio (CaCO_3), para adaptarlo a la medición de AL con ácido sulfúrico. También, se deben configurar los principales parámetros operacionales como la concentración de base titulante (NaOH 0,3 N), el volumen máximo de titulante (en cm^3), el pH fijo (punto equivalente) obtenido a partir del “Método de Gran”, el cual se configura como punto final de la titulación, el tamaño del analito y la velocidad del agitador mecánico a 250 rpm. (ver la Anexo 6)

Para la dilución de muestra, se agregó una alícuota de 30 cm^3 de analito y se aforo hasta 90 cm^3 de agua desionizada en un vaso precipitado de 250 cm^3 . Se instaló en el vaso precipitado el electrodo de pH con el sensor de temperatura y el agitador mecánico. Se asegura de que la unión de referencia del electrodo de pH esté de 5 a 6 mm por debajo de la superficie.

Para comenzar, se presiona el botón “Enter” para que el equipo inicie el proceso de titulación configurado. El tiempo en que se realiza la titulación, depende del pH fijado. Al finalizar, se obtiene el gasto de NaOH (en cm^3), la temperatura $^{\circ}\text{C}$ y la concentración AL. La AL calculada por el equipo se expresa según lo mostrado en el Anexo 7.



3.2. Simulación Computacional

3.2.1. Propiedades fisicoquímicas para simulación en Phreeqc.

En primera instancia, para desarrollar el sensor virtual es necesario que el modelo de coeficiente de actividad de Debye-Hückel extendido referente al logaritmo de la constante de equilibrio (Log K), sea consistente con la información recopilada a partir de los datos experimentales. Para realizar lo anterior, es necesario buscar las propiedades fisicoquímicas relacionadas a especies químicas que se forman en la solución de trabajo, a partir de las bases de datos disponibles en *Phreeqc* que complementen a la base de datos principal de trabajo "*phreeqc.dat*". Entre los datos experimentales necesarios se encuentran los siguientes:

- I. Propiedades químicas pertenecientes a otras bases de datos que entrega *Phreeqc* (exceptuando *phreeqc.dat*). Esto me permite completar aún más los Bloques *SOLUTION_SPECIES* y *PHASES*.
- II. Datos obtenidos experimentalmente a partir de titulaciones ácidas. Permite principalmente completar el Bloque *SOLUTION*. Se definen las condiciones iniciales de la solución de trabajo como las concentraciones totales de los principales elementos primarios a través de espectroscopía AA, el pH, potencial redox y temperatura medidos a través de sensores, la densidad por picnometría (o calculada por el mismo *Phreeqc*), el volumen de disolvente y las unidades de trabajo que principalmente son g L⁻¹ y mol kgw⁻¹.

Cabe resaltar que la temperatura de las soluciones puede variar dependiendo del día. Estas propiedades pueden abarcar temperaturas desde 17 a 20 °C que es el rango de trabajo visto en el laboratorio. Para este estudio no se estableció una temperatura de trabajo fija, sin embargo, en la práctica la temperatura en una titulación ácida aumenta a un 0,1 cm³ aproximadamente. A partir del error del balance iónico (E_{BI}) es posible determinar el equilibrio entre las cargas positivas (cationes) y negativas (aniones) en la solución, donde los valores se consideran aceptables en el rango de tolerancia de $\pm 5\%$, por lo que fuera de estos valores indicaría un error analítico en las muestras analizadas.

3.2.2. Calibración de la simulación realizada en Phreeqc con PEST.

Como se mencionó anteriormente, es necesario hacer una revisión a las bases de datos existentes con la finalidad de agregar especies faltantes y sus propiedades termodinámicas al modelo. La calibración consiste en ajustar valores de estos parámetros faltantes, para

optimizar el funcionamiento de los modelos para que los resultados sean similares a los obtenidos experimentalmente. En un inicio, los parámetros se calibran en función de los valores de entrada y de salida del modelo empírico y minimizar el valor de la función objetivo. Minimizar significa encontrar el conjunto de parámetros que hace que las predicciones del modelo se ajusten lo mejor posible a las mediciones reales, logrando así la calibración del modelo. El proceso se realizó mediante la integración de los softwares computacionales *Phreeqc* y *PEST* los cuales fueron utilizados. En la *Figura 16*, se observa como trabajaron ambos programas.

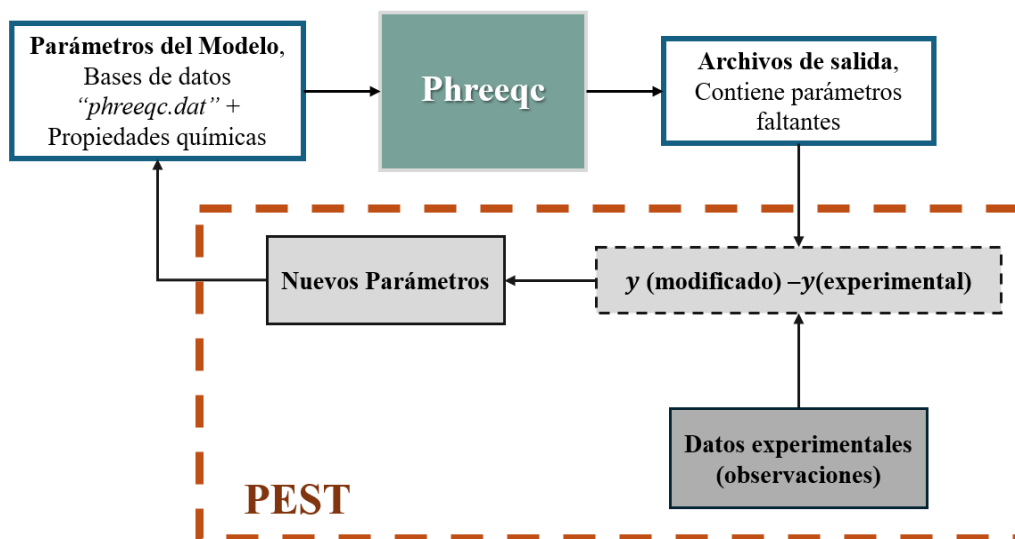


Figura 16: Esquema con la calibración realizada en PEST aplicado a Phreeqc

Para comenzar a calibrar es necesario realizar la simulación de las soluciones sintéticas en *Phreeqc* utilizando la base de datos principal. Al ejecutar la simulación, nos permite observar la tendencia de los datos experimentales y el error asociado. Importante hay que destacar que este modelo actúa en los archivos de salida a partir de los parámetros faltante. *PEST* estima mediante las observaciones y entrega nuevos parámetros que deben utilizarse en una nueva simulación.

Se puede estimar el error absoluto entre el valor medido y el valor real, lo que permite comparar resultados de la siguiente forma:

$$\text{Error absoluto (EA)} = \frac{|V_{exp.} - V_{ref.}|}{V_{ref.}} \quad (27)$$

Donde, “ $V_{exp.}$ ” corresponde al valor obtenido experimentalmente y “ $V_{ref.}$ ” corresponden al valor de referencia dado por la solución de refino industrial.



También, se puede estimar la variabilidad relativa de un conjunto de datos, mediante el cálculo del coeficiente de variación (CV), de la siguiente forma:

$$CV(\%) = \frac{s}{\text{Media}} * 100 \quad (28)$$
$$s = \sqrt{\frac{\sum (V_n - V_{\text{promedio}})^2}{(n - 1)}}$$

El valor “s” representa a la desviación estándar, donde “ V_n ” es el dato experimental “n”, “ V_{promedio} ” es el promedio entre los datos a comparar y “n” es la cantidad de datos a comparar. Se utiliza para comparar el duplicado de las muestras y su homogeneidad. En química analítica, se establece que valores de 1% a 2% establecen una excelente precisión, entre 2% a 5% se consideran aceptables y mayor a 5% se considera que los resultados tienen problemas de precisión.[42] El método EPA SW-846 para análisis ambientales, plantea que para agua el CV es menor o igual al 20% (incluso un valor de 10%).[43] Para un control de calidad se utilizan ambas estimaciones.

Los parámetros asociados al Log K faltantes en algunas especies deben ser considerados al reestimar los parámetros relacionados al modelo químico. El procedimiento es el siguiente:

- I. Revisar en la base de datos principal la especiación química preliminar.
- II. Agregar especies químicas que no están en la base de datos principal.
- III. Cambiar de forma manual el valor del *Log_K*, por valores similares obtenidos en otras reacciones. Mediante la ejecución de la simulación, se comprueba si existen diferencias a partir del cambio de los valores.
- IV. Buscar en otras bases de datos o estudios, si contienen los valores faltantes. Lo ideal es encontrar el valor del *-analytic* de la reacción química y no el *-Log_K*.
- V. Ajustar los valores faltantes con *PEST* usando los valores experimentales (observaciones) del pH.

3.2.3. Sensor virtual basado en el acople de Visual Studio Code (VSC) y sensores Pasco.

El sensor virtual se realizará en *Visual Studio Code (VSC)*, el cual es un editor de código ligero que funciona con múltiples lenguajes de programas mediante extensiones. El programa actúa como una interfaz experimental entre los sensores *Pasco* y el computador a través del VSC, permitiendo controlar, calibrar, registrar y visualizar en tiempo real los



datos de un experimento de titulación ácido–base. En este trabajo se utiliza el lenguaje computacional de *Python 3,11* el cual es compatible con los sensores *Pasco*.

Se realizan dos procesos fundamentales de calibración para los sensores *Pasco* que serán utilizados. A continuación, se hará una descripción de estos:

- I. Calibración del sensor de pH en dos puntos (de voltaje (mV) a pH): donde el código solicita al usuario introducir dos soluciones buffer con pH conocido. Estos valores ingresan primer el pH menor al mayor, por ejemplo, buffer pH 1 y luego pH 4. El sensor de pH *Pasco* por defecto mide el potencial eléctrico (en mV) que entrega el electrodo, por lo tanto, es necesario realizar la conversión de estos valores a escala de pH y calibrar el sensor a partir de las siguientes expresiones:

$$Pendiente (S) = \frac{pH_2 - pH_1}{mV_2 - mV_1} \quad (29)$$

$$Intercepto (Int) = pH_1 - pendiente * mV_1 \quad (30)$$

$$pH_{calibrado} = S * mV_{medido} + Int \quad (31)$$

Donde el “pH₁” y “mV₁” son los valores correspondientes al primer buffer, “pH₂” y “mV₂” son los valores correspondientes al segundo buffer. Con esos valores se calcula la pendiente y la intersección de la recta que relaciona el voltaje con el pH, realizando el ajuste lineal para que el electrodo responda correctamente.

- II. Calibración del contador de gotas inalámbrico: Es similar a la calibración que se realiza en la aplicación *SPARKVue*. El usuario ingresa un volumen fijo conocido referente a una probeta graduada y luego comienza a contar la cantidad de gotas de líquido que equivalen a ese volumen. A partir de esta relación entre el número de gotas y el volumen, el programa calcula el factor de conversión como:

$$Factor\ de\ Conversión = \frac{1}{Pendiente} = \frac{Volumen\ Fijo\ [cm^3]}{n^{\circ}\ gotas} \quad (32)$$

Esto permite transformar el conteo digital en un volumen físico agregado, indispensable para construir la curva de titulación del proceso.

Los comandos escritos en Python utilizados en el VSC tienen el siguiente orden: Primero la identificación de los sensores *Pasco*; el desarrollo de las funciones que me permiten medir, calibrar, graficar y mostrar datos; En el núcleo del sensor se exportan los datos calibrados



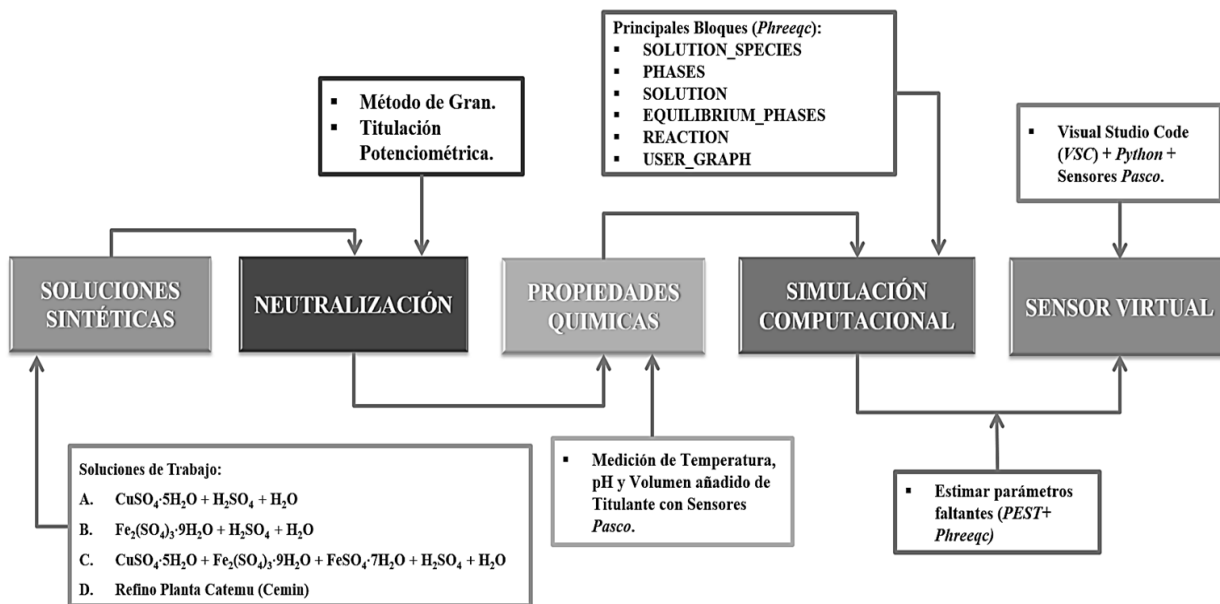
```

graph LR
    A[Componentes del sistema] --> B[Plataforma de desarrollo]
    B --> C[Modelo Computación (Núcleo del Sensor Virtual)]
    C --> D[Ejecutar: Resultados en tiempo real]
    E[Sensores físicos Pasco (Electrodo de pH y Contador de Gotas Inalámbrico).] --> A
    F["• Importar bibliotecas (Python, Pasco y matplotlib)  
• Reconocimiento y calibración de sensores físicos.  
• Realizar y graficas mediciones en tiempo real.  
• Definir formato de exportación de resultados."] --> B
    G["Importación de datos calibrados 'archivo.out' en Phreeqc y PEST."] --> C
    H["pH y Volumen añadido de NaOH."] --> D
    I["Estimación:  
Acidez Libre y Volumen en el Punto Equivalente."] --> D
  
```

El diagrama de flujo describe el proceso de desarrollo de la aplicación, organizado en cuatro etapas principales:

- Componentes del sistema:** Incluye los sensores físicos Pasco (Electrodo de pH y Contador de Gotas Inalámbrico).
- Plataforma de desarrollo:** Incluye las tareas de importar bibliotecas (Python, Pasco y matplotlib), reconocimiento y calibración de sensores físicos, realización y graficación de mediciones en tiempo real, y definición del formato de exportación de resultados.
- Modelo Computación (Núcleo del Sensor Virtual):** Incluye la importación de datos calibrados ("archivo.out") en Phreeqc y PEST.
- Ejecutar: Resultados en tiempo real:** Incluye la obtención de pH y Volumen añadido de NaOH, y la estimación de la Acidez Libre y el Volumen en el Punto Equivalente.

A continuación, en la *Figura 18* se presenta un esquema que sintetiza la metodología de trabajo utilizada.



51



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Aplicación del “Método de Gran” en soluciones de estudio.

Como se mencionó anteriormente, se utiliza el “Método de Gran” para determinar el volumen añadido de titulante y el pH en el punto equivalente (PE) de trabajo. El procedimiento experimental indica que el pH diluido no debe ser inferior a 1,2, ni tampoco superar en el desarrollo de la titulación el valor de pH de 3,8. Este rango de trabajo específico es importante, ya que si valor del pH es demasiado bajo (menor a 1,2), se puede promover la protonación del analito al aceptar uno o más protones del medio. Por otro lado, que el proceso de titulación termine a un pH cercano a 3,8 tiene la finalidad de evitar las interferencias por formación de hidróxidos/oxihidróxidos o de sales básicas $[M(OH)_n]$. También indica un control en la formación de complejos, asegurando que el proceso sea cuantitativo. [23]

Otro aspecto relevante es el propósito de añadir una pequeña cantidad de ácido sulfúrico 20 g L^{-1} a la muestra (10 cm^3 diluido). El propósito es asegurar que el pH inicial de la solución sea lo suficientemente bajo para que los elementos como el hierro permanezcan en su forma iónica, también otorga mayor acidez al medio acuoso y permite que el sulfato no forme complejos secundarios. Cabe mencionar que, al aforar con agua desionizada, el pH tiende a aumentar, pero no afecta a la cantidad de moles de los ácidos disueltos. El volumen de agua desionizada está establecido según el método de laboratorio utilizado, para que la concentración final de la solución este en un rango óptimo de la técnica o del titulante. Se afora con agua desionizada hasta un volumen total de 100 cm^3 en el vaso precipitado (factor de dilución 10). Lo anterior facilita el uso correcto de los sensores de pH al momento de sumergirlos en la solución.

La titulación ácida se realiza con NaOH 0,3 N como titulante según lo planteado en el procedimiento experimental del “Método de Gran”. Las soluciones sintéticas tienen una concentración de 0,02 m, con excepción de la solución D que es un refino industrial que se utilizará para comparar la linealización de las soluciones sintéticas al aplicar el método.

Las soluciones de estudio están definidas de la siguiente forma, y formuladas según la *Tabla 2*:

- Solución A (S_A) $\rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Solución B (S_B) $\rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Solución C (S_C) $\rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



- Solución D (S_D) → Refino Planta Catemu (Cemin)

4.1.1. Curvas de titulación ácida obtenidas a partir del “Método de Gran”.

En la *Figura 19* se presentan los resultados experimentales referentes a la curva de titulación ácida de las soluciones utilizando el “método de Gran”. Todas las curvas muestran un incremento gradual y relativamente suave del pH a medida que se añade el titulante, muy característico de titulaciones donde existe una mezcla de diferentes tipos de ácidos.

Se observa a simple vista que la solución C tiene una mayor cantidad total de acidez (más moles de protones para neutralizar), seguido de la solución B, solución A, y por último la solución D. El gasto de base titulante en la solución C es mayor (cerca de 25 cm^3), lo que hace evidente el efecto de los cationes metálicos presentes en los reactivos químicos, en vez de la cantidad de ácido sulfúrico que está presente en la solución. Las soluciones A, B y C contienen la misma cantidad de ácido sulfúrico, mientras que la solución D al ser un refino este valor se estima que es más elevado (aprox 250 g L^{-1}).

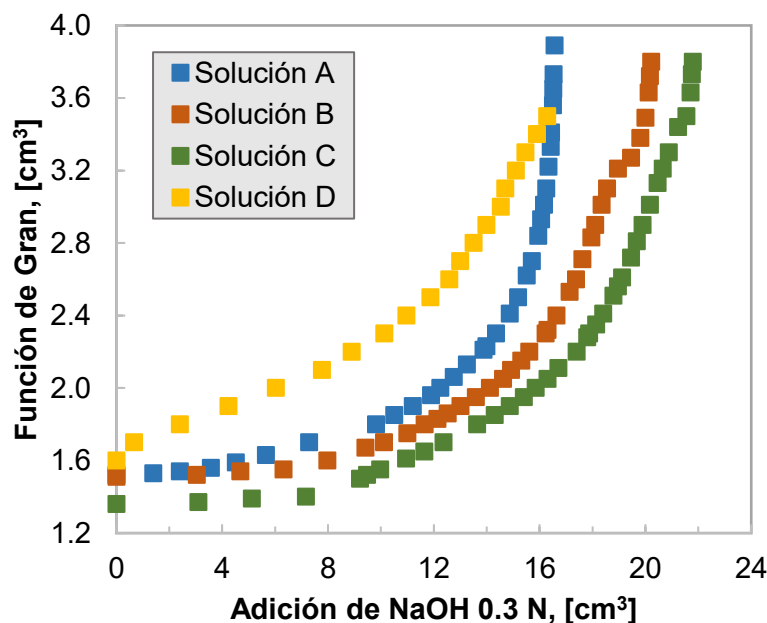


Figura 19: Curva de Titulación para las soluciones de trabajo aplicando el Método Gran.

En la *Tabla 2* se presentan la concentración de los iones metálicos de todas las soluciones. Las soluciones A y B si bien contienen la misma cantidad de ácido sulfúrico, estas se diferencian por el contenido de los reactivos presentes: la presencia del Fe(III) en solución



B, que tiene una mayor tendencia a hidrolizarse y donar protones que el Cu(II) contenido en la solución A.

Por último, se observa que en la solución D su comportamiento difiere bastante a los esperado, debido al efecto de las especies adicionales como el Al, Na, Mg, y la presencia aniones como los cloruros (Cl⁻) que es muy abundante en esta solución.

En la *Tabla 3* se presentan los valores de las mediciones iniciales de pH y temperatura antes de comenzar la titulación.

Tabla 3: Condiciones iniciales en soluciones de trabajo al aplicar un factor de dilución 10.

Solución:	A	B	C	D
pH	1,52	1,53	1,38	1,6
Temperatura	18,5	18,5	18,8	18,1

4.1.2. Determinación experimental del Punto Equivalente (PE) en soluciones de estudio.

El registro de los datos experimentales correspondientes a el pH y el volumen añadido de titulante (V_e) se presentan en el *Anexo 9*. Adicionalmente, se muestran los resultados obtenidos en la linealización de las soluciones de trabajo al aplicar la función de Gran (G). A modo de ejemplo, al observar la tabla de resultados de la solución C, la función G para la segunda medición se obtiene de la siguiente forma (ecuación 33):

$$G = V_T * 10^{-pH} = (3,1) * 10^{-1,37} = 0,1322 \quad (33)$$

Luego, la linealización mostrada en la graficas permite hacer una proyección de la recta hacia el eje de las ordenadas. Esta extrapolación de la relación lineal al interceptar el eje “x” en el punto donde G es igual a cero, permite determinar el valor del volumen añadido de titulante (V_e):

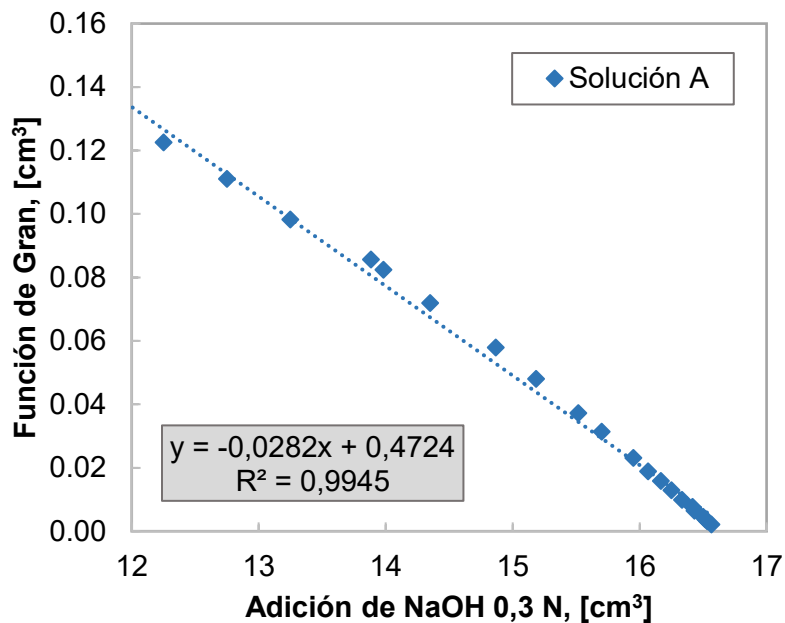
$$y = -0,0309x + 0,6442 \rightarrow 0 = -0,0309V_e + 0,6442 \rightarrow V_e = 20,85 \text{ cm}^3 \quad (34)$$

En el *Anexo 9* algunos de los valores de la función G fueron descartados debido a que están fuera de la zona de inflexión en donde se encuentra el PE (y aparecen de color rojo).

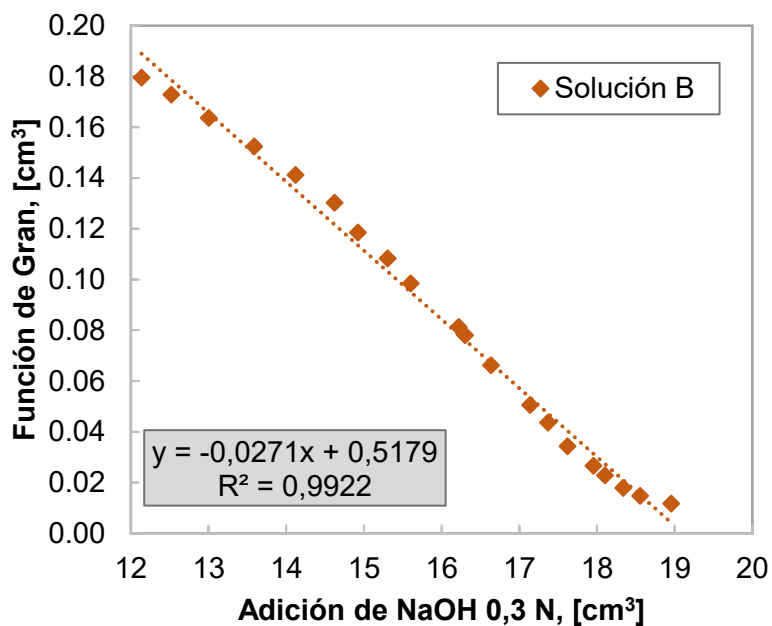
La linealización realizada a la solución C se presenta en la *Tab 20* (c): El valor obtenido para el PE entrega un V_e de 20,85 cm³ y un pH de 3,24. Respecto a la *Tab 20* (a), (b) y (d), estas presentan los valores de linealización de la función G para las soluciones A, B y D. De igual forma que en la solución C, el registro de los datos experimentales se encuentran en el *Anexo 9*. Se observa que en todas las gráficas de las soluciones de trabajo presentan



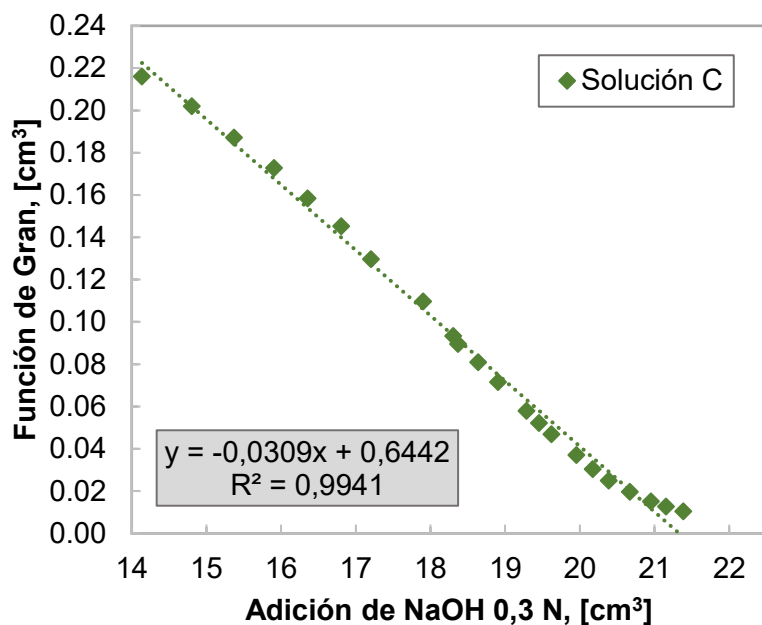
un R^2 cercano a 1, lo que indican un buen ajuste lineal. También, es importante indicar que los valores de V_e obtenidos están bajo un volumen de 25 cm^3 que es la mitad de la bureta de 50 cm^3 .



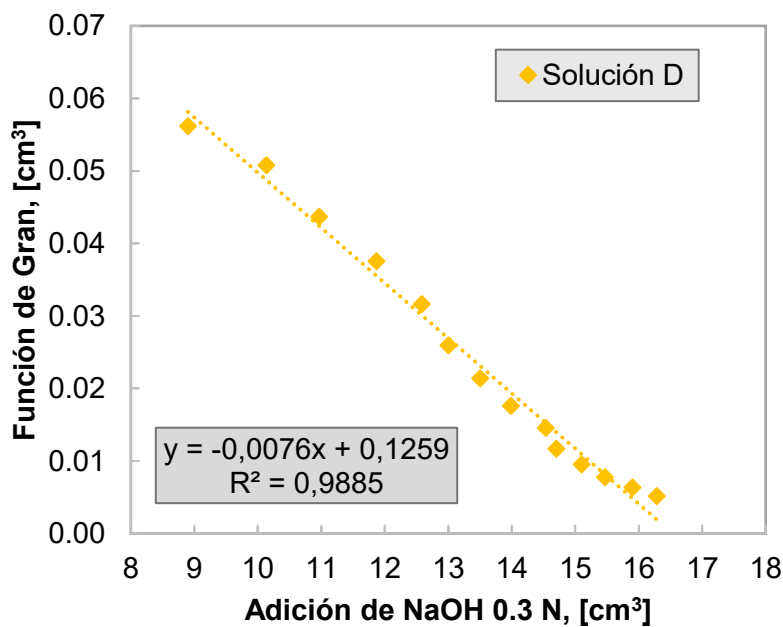
(a)



(b)



(c)



(d)

Tab 20: Linealización de los resultados obtenidos por el "Método de Gran" para la solución A (a), la solución B (b), la solución C (c) y la solución D (d).

En la *Tabla 5* se presenta un resumen de los resultados y cálculos obtenidos a partir de la aplicación del "Método de Gran". Una vez obtenido el V_e en el PE, se estima el pH con los



datos experimentales y la AL. Se observa que la solución C y B presentan no solo un gasto considerable de base titulante, sino que el valor de la AL es mucho más elevado. La AL de las soluciones A y D, fueron similares, pero no consistentes, ya que existe una gran diferencia en la concentración de los metales presentes.

Tabla 4: Condiciones iniciales para cada una de las soluciones de trabajo.

Solución	A	B	C	D
[Cu], g L ⁻¹	1,27	-	1,27	0,545
[Fe ⁺³], g L ⁻¹	-	2,16	2,16	3,38
[Fe ⁺²], g L ⁻¹	-	-	0,56	23,3
Volumen H ₂ SO ₄ , cm ³	0,612	0,612	0,612	-
Temperatura, °C	17,5	18,3	18,6	17,8
pH	1,52	1,53	1,38	1,6

Tabla 5: Resultados obtenidos en la aplicación del "Método de Gran" para determinar el volumen de titulante añadido en el punto equivalente (V_e).

Solución	A	B	C	D
Intercepto, b	0,472	0,518	0,644	0,126
Pendiente, m	0,028	0,027	0,031	0,008
Coef. correlación, R ²	0,995	0,992	0,994	0,989
Volumen Titulante (V _e), cm ³	16,75	19,11	20,85	16,57
pH (V _e)	3,93	3,06	3,24	3,56
Acidez libre, g L ⁻¹	4,64	8,12	10,67	4,37
Error absoluto	±0,06	±0,86	±0,22	-

Los valores elevados de la AL referentes a la solución C y B, se deben principalmente a la hidrólisis del Fe(III) en las soluciones acuosas, el cual es un ion que proviene del reactivo químico sulfato férrico utilizado en la preparación de muestras. (ver la *Tabla 4*) Queda descartado el aumento de la acidez por la presencia del ácido sulfúrico, ya que el volumen empleado en todas las soluciones de trabajo (excepto la solución D) es el mismo (0,612 cm³). El Fe(III) es un ion que tiende a elevar "aparentemente" las mediciones de AL, ya que es un catión altamente polarizante en soluciones acuosas que están diluidas con agua desionizada. Este ion le quita a la molécula del agua el oxígeno (O₂) formando hidróxidos y/o oxihidróxidos metálicos al disminuir el pH drásticamente debido a la alta densidad de carga, mientras que el protón libre se une con otras moléculas de agua mediante un enlace covalente coordinado, formando el ion hidronio (H₃O⁺) que eleva la acidez de la solución. [23] [44]



4.2. Simulación computacional en *Phreeqc* aplicado a las soluciones de trabajo.

Para realizar las simulaciones en *Phreeqc* de las soluciones de trabajo, es necesario obtener los datos experimentales y las mediciones de las condiciones iniciales. Entre los parámetros claves en el *Input* incluyen: el pH y la temperatura inicial, el volumen de agua desionizada utilizado en la dilución, la densidad de la muestra, la concentración inicial de los iones presentes en solución y las unidades de trabajo. El valor de la concentración de los metales en g L^{-1} fue determinada por espectroscopia de absorción atómica (AA) y ajustada al factor de dilución 10 correspondiente al volumen de analito en relación con el volumen de agua desionizada. La densidad puede ser medida experimentalmente mediante picnometría o estimada por el mismo software: el programa realiza el cálculo de la densidad (en unidades de g cm^{-3}) basándose en la distribución de especies acuosas y sus respectivos volúmenes molares aparentes de estas especies (V_m), proporcionando un valor coherente con la composición simulada.

4.2.1. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en la solución C.

Al iniciar el *input* del programa computacional, el primer comando que se define es el bloque *SOLUTION* que está compuesto por las condiciones iniciales obtenidas a través de mediciones realizadas a la solución C antes de comenzar la titulación ácida. (ver la *Figura 21*) Al comparar la densidad calculada por la simulación, la solución C tiene un error absoluto porcentual de 1,36% que difiere del valor obtenido medido por el picnómetro de $1,01272 \text{ g cm}^{-3}$. Esta solución contiene iones Cu(II) , Fe(III) y Fe(II) , además del ion sulfato (SO_4^{2-}). Las concentraciones iniciales de los metales (en g L^{-1}) se les aplicó el factor de dilución 10.

```
SOLUTION 3
  pH 1.96
  temp 19 #°C
  density 0.99910 calculate #g/cm3
  -water 0.1 #kg H2O (100 g)
  units g/L # Fe 2.74
  Fe(+3) 0.0216 # Fe 2.16
  Fe(+2) 0.0058 # Fe 0.58
  Cu(+2) 0.0127 # 1.27
  S(6) 0.05914747 as SO4-2 charge
SAVE solution 3
```

Figura 21: Código en *Phreeqc* utilizado para definir las condiciones iniciales de la solución C.



Al finalizar el bloque *SOLUTION*, se procede a completar los bloques *SOLUTION_SPECIES* y *PHASES* que se utilizan para definir las nuevas reacciones químicas que complementan la especiación química de la solución C. Por otro lado, el bloque *PHASES* muestra una lista de las fases minerales y sus propiedades termodinámicas. Aquellos elementos faltantes no forman parte de la base de datos “*phreeqc.dat*” por lo que se deben agregar directamente al *Input*. Estos son presentados en el *Anexo 12* y el *Anexo 13*.

El bloque *EQUILIBRIUM_PHASES* indica a las fases minerales vistas en *PHASES* si están saturadas o insaturadas, lo cual se observa como resultados de la ejecución del programa en el *Output*. En la *Figura 22* se presenta el bloque *EQUILIBRIUM_PHASES* utilizado para la simulación de la solución C.

```
EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) -3.5      1.0
#Goethite 0.0  0.0
#Goethite(ppt) 0.0  0.0
Ferrihydrite 0.0  0.0
#Ferrihydrite(ppt) 0.0  0.0
Fe(OH)3 0.0  0.0
Fe(OH)3(ppt) 0.0  0.0
Schwert(1.00) 0.0  0.0
Schwert(1.00)(ppt) 0.0  0.0
H-Jarosite 0.0  0.0
H-Jarosite(ppt) 0.0  0.0
Fe2(SO4)3 0.0  0.0
Fe3(OH)8 0.0  0.0
#Hematite 0.0  0.0
#Maghemite 0.0  0.0
#Lepidocrocite 0.0  0.0
Antlerite 0.0  0.0
Azurite 0.0  0.0
Brochantite 0.0  0.0
Chalcocyanite 0.0  0.0
Chalcanthite 0.0  0.0
Cuprite 0.0  0.0
Malachite 0.0  0.0
Tenorite 0.0  0.0
Cu(OH)2 0.0  0.0
Mirabilite 0.0  0.0
Thenardite 0.0  0.0
Na2O 0.0  0.0
Fe(OH)2 0.0  0.0
FeO 0.0  0.0
FeSO4 0.0  0.0
Magnetite 0.0  0.0
Melanterite 0.0  0.0
```

Figura 22: Bloque EQUILIBRIUM_PHASES con todas las fases minerales presentes en la solución C.

Parte de las fases minerales utilizadas para la simulación de la solución C, fueron también utilizadas en las soluciones A y B:

- En la solución A existe una compleja mezcla de especies de cobre y sulfato de sodio muy típica en la LX de minerales de cobre. La estabilidad de estas fases minerales sólidas depende no sólo del pH, sino también de la actividad de Cu(II) y de los sulfatos, del potencial redox (Eh), el CO₂ y la temperatura. Los minerales de cobre presentes en la solución A se clasifican según su composición como:



hidroxosulfatos, como la antlerita ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) a un pH entre 3,0 y 6,0, brochantita ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) a un pH entre 4,0 y 6,0; carbonatos, como la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$) y la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) a un pH neutro o alcalino mayor o igual a 6; óxidos e hidróxidos, como la cuprita (Cu_2O), la tenorita (CuO) a un pH moderadamente neutro-alcalino mayor o igual a 6; sulfatos, como la calcocianita (CuSO_4) y la calcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Los sulfatos de sodio también son relevantes, algunos de estos son: la mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y la thenardita (Na_2SO_4). Ambas fases dependen de la temperatura (estable cuando es mayor a 35°C) y la humedad. [45], [46]

- En la solución B se incluyen fases sólidas que involucran al Fe(III) y sulfato, que son muy relevantes en los DAM y en los procesos hidrometalúrgicos. Algunas de estas especies químicas que se forman son las siguientes: hidróxidos y/o oxihidróxidos de hierro, como la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) a un pH entre 4,0 y 10, la hematita (Fe_2O_3), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) que suelen formarse por transformación de fases amorfas; la ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a un pH entre 3,0 y 7,0; hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) a un pH cercano a 3; la schwertmannita ($\text{FeO}(\text{OH})_{0,75}(\text{O}_4)_{0,125}$) a un pH entre 2,0 y 4,0 en ambientes ricos en sulfato; la jarosita-H ($\text{Fe}_3(\text{H}_3\text{O})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot a$) a un pH menor a 3. Debido a que muchas de estas fases minerales se encuentran en un estado intermedio, se pueden volver a revidar como precipitados amorfos en el bloque *PHASES*. [47], [48]
- Además de las fases minerales mencionadas, la solución C integra otras fases adicionales que involucran al Fe(II): hidróxido de hierro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), óxido de hierro (FeO), sulfato ferroso (FeSO_4), magnetita (Fe_3O_4), melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). [48]

Una vez finalizados los bloques mencionados, se procede a continuar con el bloque *REACTION*. El bloque *REACTION*, es esencial para definir en la simulación la adición gradual en la titulación ácida: esta adición se realiza con los pasos incrementales (steps) para imitar el proceso real de titulación por goteo, en donde la cantidad de pasos está directamente relacionada con la cantidad total de gotas que se añadirán al experimento. El titulante fue preparado nominalmente a una concentración de 0,3 N de NaOH. El cálculo inicial de los moles de NaOH y agua desionizada añadida se basa en el volumen total de titulante medido, la concentración nominal de 0,3 N y la concentración de agua desionizada de $55,51 \text{ mol L}^{-1}$. Entonces, los moles de NaOH y agua se obtienen a partir del siguiente cálculo:



$$n = V * [N] * \left(\frac{1L}{1000 \text{ cm}^3} \right) \quad (35)$$

Donde “n” son los moles de NaOH o agua desionizada contenidos en solución titulante, “V” es el volumen total añadido a la muestra (en cm³) y “[N]” es la concentración nominal de NaOH o agua desionizada en solución (en molL⁻¹).

En la *Figura 23* se presenta el comando utilizado en el Bloque *REACTION* en la solución C: Un volumen añadido de 6,85 cm³, contiene en realidad 0,00206 moles de NaOH. Pero, en la simulación este valor difiere con el valor simulado. El error absoluto porcentual entre el valor de los moles de NaOH simulados y medidos es de 24,3%, lo que evidencia la discrepancia entre los resultados.

```
USE solution 3
  REACTION #NaOH 0.3 N, adición 6.85 cm3 H2O
  NaOH 1.56e-3 #moles
  H2O 0.3802435 #moles
  1 in 92 steps
```

Figura 23: Bloque REACTION que define la adición de titulante en solución C.

Por último, es importante indicar al software una línea con el comando *INCREMENTAL_REACTIONS true* para forzar el cálculo de la reacción en cada uno de los pasos definidos previamente por el bloque *REACTION*. En el *Anexo 14* se presenta el comando utilizado en *USER_GRAPH* para graficar el pH en función del volumen añadido de titulante (en cm³) en la simulación en *Phreeqc*. Además, el comando *-plot_tsv_file* es el que permite importar los datos medidos experimentalmente a la simulación.

En la *Figura 24* se presenta la curva de titulación simulada de color azul (*Phreeqc*) y la medida de color rojo (*Pasco*) referente a la solución C. A pesar de que ambas presentan la misma tendencia, la curva roja difieren bastante en un rango de pH entre 2,0 a 2,7. Esta diferencia puede ajustarse utilizando alguna herramienta computacional como *PEST*.

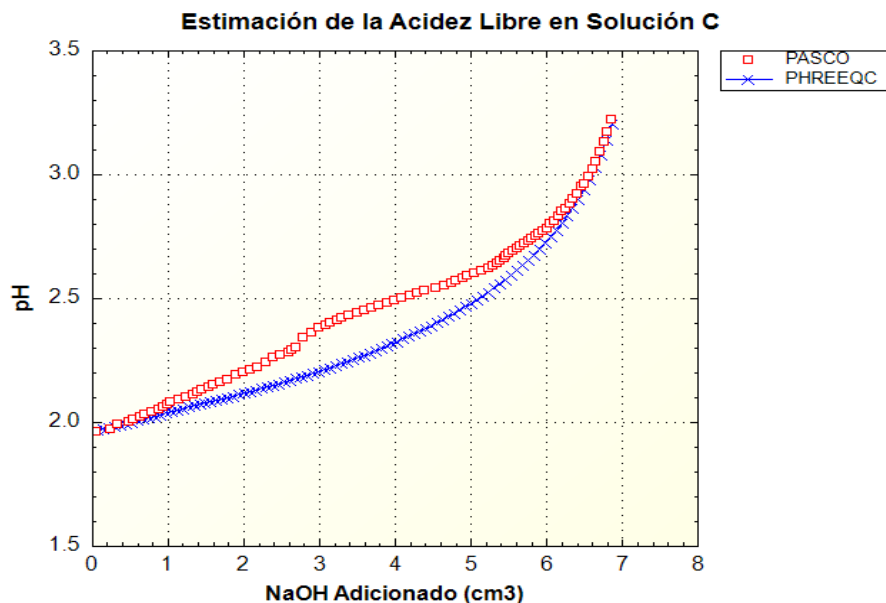


Figura 24: Curva de titulación de la solución C simulada en Phreeqc a 0,3 N de NaOH.

4.2.2. Simulación computacional de la precipitación de los iones metálicos presentes en la solución C.

A pesar de los resultados obtenidos en la *Tabla 5* referente a la aplicación del “Método de Gran” para determinar el PE de trabajo, es decir, volumen añadido de titulante (V_e) y el pH, es necesario corroborar el comportamiento individual de los iones metálicos presentes, específicamente en la solución C. Este análisis se realiza mediante simulación computacional en *Phreeqc* y los datos experimentales de la solución C.

Mediante el bloque `USER_GRAPH` es posible visualizar el gráfico correspondiente al “Logaritmo de la concentración de los iones metálicos (Log M) en función del pH” para la solución C. El código realizado en *Phreeqc* debe contener configurado previamente los bloques mencionados anteriormente: `SOLUTION_SPECIES`, `PHASES`, `SOLUTION`, `EQUILIBRIUM_PHASES` y `REACTION`.

En la *Figura 25* se presenta la gráfica resultante, en donde se observa la disminución de la concentración de los iones Fe(III), Fe(II) y Cu(II) a medida que el pH aumenta, lo que indica el comienzo al acomplejamiento y/o precipitación de especies químicas en la solución C, generalmente como un hidróxido y/o oxihidróxidos metálicos. (ver las ecuaciones (2) y (3))

Se observa que el Cu(II) y el Fe(II) se encuentran estables hasta un pH de 3,5, sin embargo, el Fe(II) comienza a precipitar a un pH de 2,4, el cual no concuerda con el valor de pH 3,24 obtenido a través del “Método de Gran”. (ver la *Tabla 5*)

En los estudios bibliográficos revisados para las soluciones de refino, indican que el pH óptimo es de 2,3, dado que en ese valor no se considera la interferencia de los iones metálicos en las mediciones de AL. [31] A modo de complemento en el *Anexo 11* se presenta un gráfico similar, en donde se observa el orden en que se van removiendo los iones metálicos en solución ($\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$), el cual es el mismo visto en la *Figura 25*, pero se diferencian en que las rectas se desplazaron hacia la izquierda debido a la concentración de metales que es alta en comparación a las soluciones de estudio vistas en este trabajo.

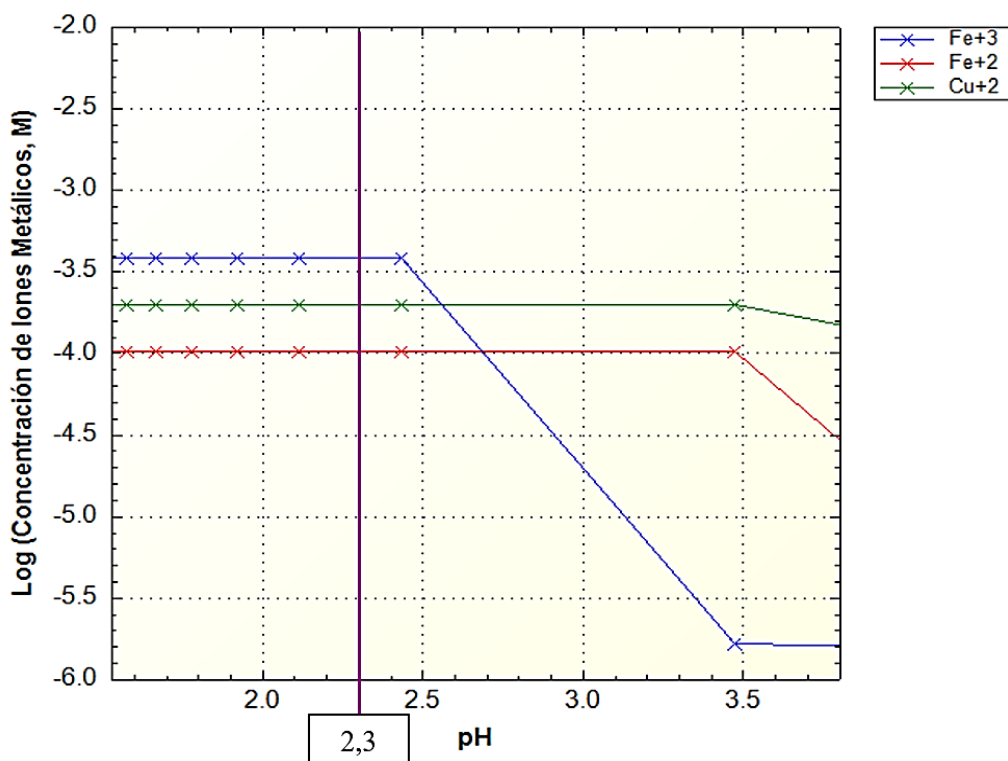


Figura 25: Simulación computacional de la precipitación por hidrólisis de los iones metálicos en solución C realizado en Phreeqc.

Para complementar, en el proceso experimental se observó que al titular hasta un pH cercano a 2,5, la muestra presenta un color amarillo claro transparente. Al continuar la titulación hasta un pH cercano a 3,2, este color amarillo comienza a volverse más intenso y con cierta turbiedad, lo que indica la presencia de precipitados. (ver la *Figura 26*)



Figura 26: A la izquierda, titulación ácida en solución D hasta pH 2,5. A la derecha, continuación de la titulación ácida en solución D hasta pH 3,2.

Tras definir un pH de trabajo de 2,3, se aplicó esta corrección a los valores obtenidos por el método. (ver la *Tabla 6*) Se observa una disminución en el volumen añadido de base y en el valor de la AL. El principal cambio se ve reflejado en la solución A, en donde la AL es mayor debido al efecto predominante del ácido sulfúrico sobre la hidrólisis del Cu(II). Lo anterior establece que el “Método de Gran” por sí mismo no proporciona una base completa para la determinación del PE. Este requiere de otros análisis complementarios referente a los iones presentes en soluciones ácidas.

Tabla 6: Corrección de los resultados obtenidos por el “Método de Gran” a un pH establecido de 2,3.

Solución	A	B	C	D
[Cu], g L ⁻¹	1,27	-	1,27	0,545
[Fe+3], g L ⁻¹	-	2,16	2,16	3,38
[Fe+2], g L ⁻¹	-	-	0,56	23,3
Volumen H ₂ SO ₄ , cm ³	0,612	0,612	0,612	-
Volumen Titulante (V _e), cm ³	14,75	12,42	12,57	10,13
Acidez libre, g L ⁻¹	3,36	2,87	2,90	2,18
Error absoluto	±0,54	±0,32	±0,33	-



4.2.3. Relevancia de la adición de 20 g L^{-1} de ácido sulfúrico en el “Método de Gran” en soluciones de trabajo.

Las siguientes curvas de titulación presentadas en la *Figura 27* se realizaron sin agregar los 20 g L^{-1} de ácido sulfúrico según lo indicado en el procedimiento experimental del “Método de Gran”. [31]

A simple vista se observó en la *Tabla 5* que todas las soluciones presentan un carácter ácido, incluso al ser diluidas con agua desionizada. El adicionar o no ácido sulfúrico a una solución ya ácida tiene el siguiente efecto: Aumentar la AT al haber más moles de protones, el pH puede bajar levemente, pero es imperceptible en soluciones muy ácidas; el desplazamiento de la curva de titulación hacia la derecha, porque el PE ocurrirá después, y siendo proporcional a los moles adicionales de ácido sulfúrico agregados.

Debido a lo planteado, se establece que para las siguientes titulaciones ácidas el no adicionar los 20 g L^{-1} de ácido sulfúrico, debido a que las soluciones de trabajo ya son ácidas. En la *Figura 27* se observan algunos cambios relevantes en comparación a la *Figura 19*: En primera instancia, a la solución D se le aplica un factor de dilución de 20, por lo tanto, al titular esta curva esta fuera de los rangos de trabajo y no se puede obtener la AL (pH es superior al de trabajo); El aumento de la cantidad de protones en la solución B, y la disminución en la solución A.

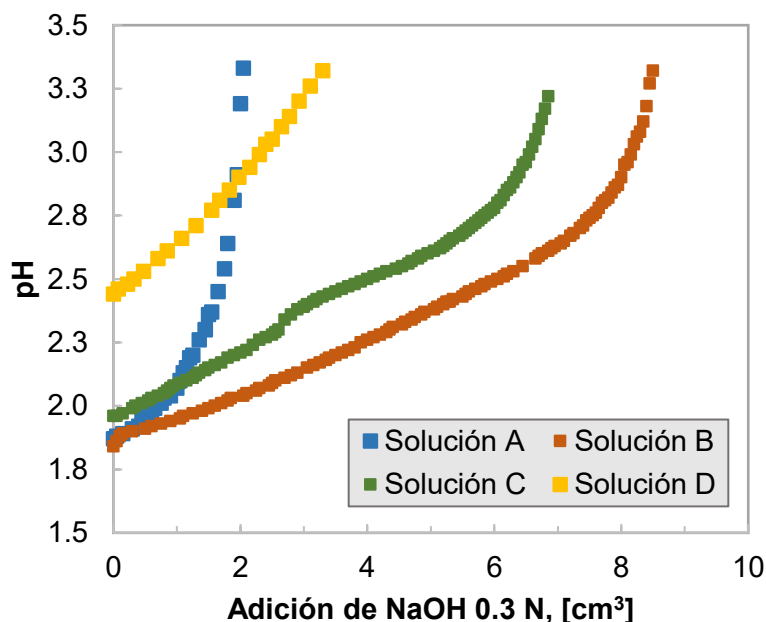


Figura 27: Curva de Titulación para las soluciones de trabajo sin aplicación de ácido diluido.

En las imágenes vista en la *Figura 28* (a) se muestra la titulación ácida de las soluciones sintéticas hasta el pH de trabajo de 2,3 y continuando con la formación de precipitados (b) que se visualizan en el fondo de los vasos precipitados.

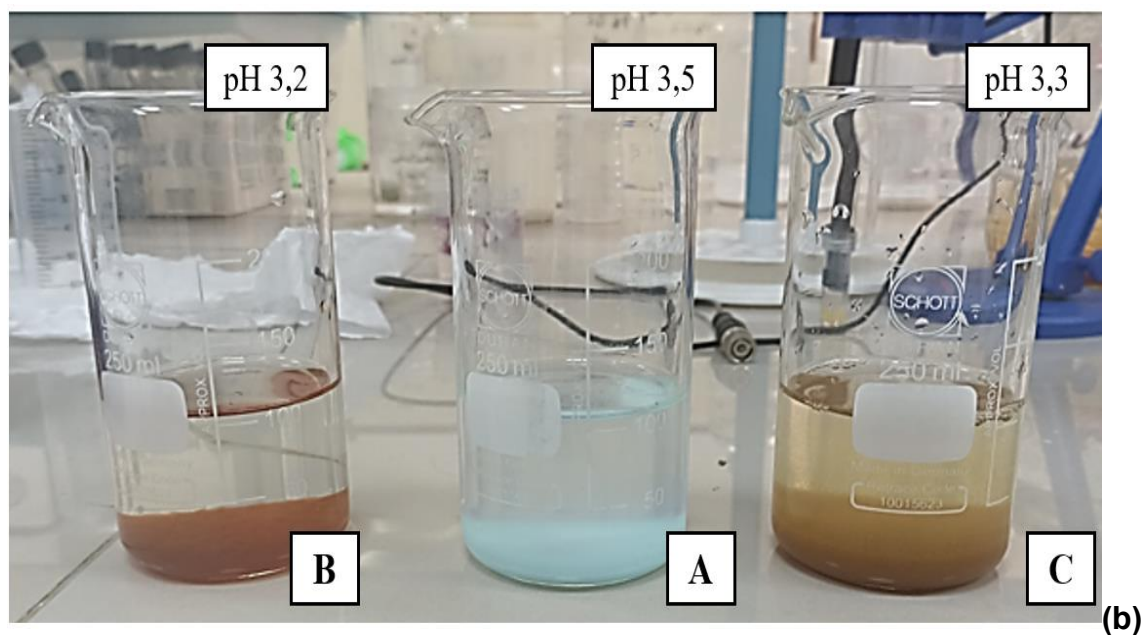
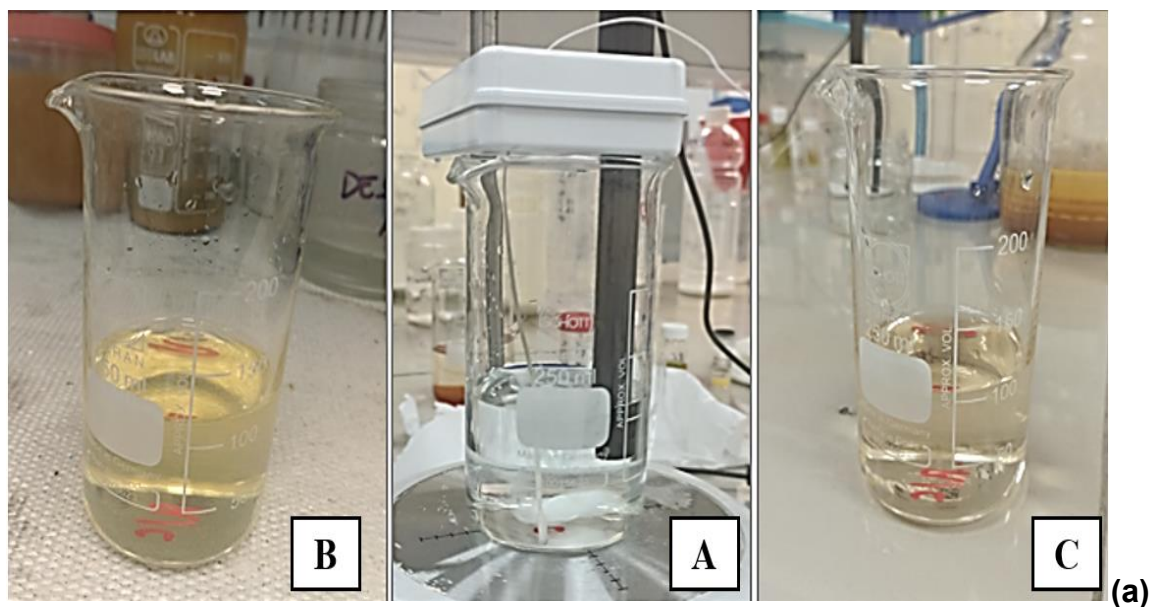


Figura 28: Titulaciones ácidas en soluciones sintéticas formuladas: (a) Titulación ácida hasta pH 2,3, sin formación de precipitados. (b) Titulación ácida con formación de precipitados.



4.1.1. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en las soluciones A y B.

El bloque *SOLUTION* definido para las soluciones A y B, se presenta en la *Figura 29*. Nuevamente, al comparar la densidad simulada con la medida mediante picnómetro, se observa que: la solución A presenta un valor medido de $1,00384 \text{ g cm}^{-3}$ con un error absoluto porcentual de 0,47% en comparación valor visto en la simulación; la solución B, presenta un valor medido de $1,00798 \text{ g cm}^{-3}$ con un error absoluto porcentual del 0,86% respecto al valor simulado. Esta leve diferencia se debe principalmente a la temperatura de la solución, ya que es un parámetro altamente sensible a pesar de que presente una mínima variación del 1,62%.

SOLUTION 1 #0.02m CuSO4:5H2O + H2SO4 + H2O	SOLUTION 2 # 0.02m Fe2(SO4)3:9H2O + H2SO4 + H2O
pH 1.87	pH 1.84
temp 19 # °C	temp 19 # °C
density 0.99914 calculate # g/cm3	density 0.99925 calculate #g/cm3
-water 0.1 #kg H2O	-water 0.1 #kg H2O
units g/L	units g/L
Cu(+2) 0.0127 #1.27	Fe(+3) 0.0216 # 2.16
S(6) 0.0365 as SO4-2 charge	S(6) 0.0702144 as SO4-2 charge
SAVE solution 1	SAVE solution 2
(a)	(b)

Figura 29: Código en Phreeqc utilizado para definir las condiciones iniciales: (a) solución A y (b) solución B.

Las reacciones químicas complementarias a la base de datos utilizada se detallan en el *Anexo 12*. Estas reacciones se incorporan al *input* del programa dentro del bloque *SOLUTION_SPECIES*. Ambas soluciones A y B, incluyen especies derivadas del sodio y el sulfato. La principal diferencia radica en el contenido de iones metálicos: la solución A contiene exclusivamente Cu(II); la solución B contiene Fe(III).

El bloque *PHASES* es presentado en el *Anexo 13*, La principales fases minerales son las siguientes: la solución A contiene *Antherite*, *Azurite*, *Brochantite*, *Chalcocyanite*, *Chalcanthite*, *Cuprite*, *Malachite*, *Tenorite*, $\text{Cu}(\text{OH})_2$; La solución B contiene *Goethite*, *Goethite(ppt)*, *Ferrihydrite*, *Ferrihydrite(ppt)*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{ppt})$, *Schwert(1.00)*, *Schwert(1.00)(ppt)*, *H-Jarosite*, *H-Jarosite(ppt)*, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, *Hematite*, *Maghemite*, *Lepidocrocite*; Ambas soluciones contienen *Mirabilite*, *Thenardite* y Na_2O .

En la *Figura 29* se presenta el bloque *REACTION* definido para las soluciones A y B. Los resultados obtenidos de los cálculos iniciales indicaron una variación significativa en los moles de NaOH entre las dos soluciones: la solución A presento un gasto de NaOH del 2,05 cm^3 con un valor medido de 0,00062 moles; la solución B presento un gasto de NaOH del



8,5 cm³, con un valor medido de 0,00255 moles. En ambos casos los moles de agua desionizada fueron los mismos.

Se percibe una discrepancia entre los moles de NaOH simulados y medidos, lo que indica que la concentración normal real del titulante no es exactamente 0,3 N. Esta diferencia es más notoria en la solución A donde la variabilidad es extrema con un error absoluto porcentual del 67,3%, mientras que en la solución B presenta un error absoluto porcentual de 19,16%.

USE solution 1
REACTION #NaOH 0.3 N, 2.05 cm³ H₂O
NaOH 1.88e-3 #moles
H₂O 0.1137955 #moles
1 in 30 steps

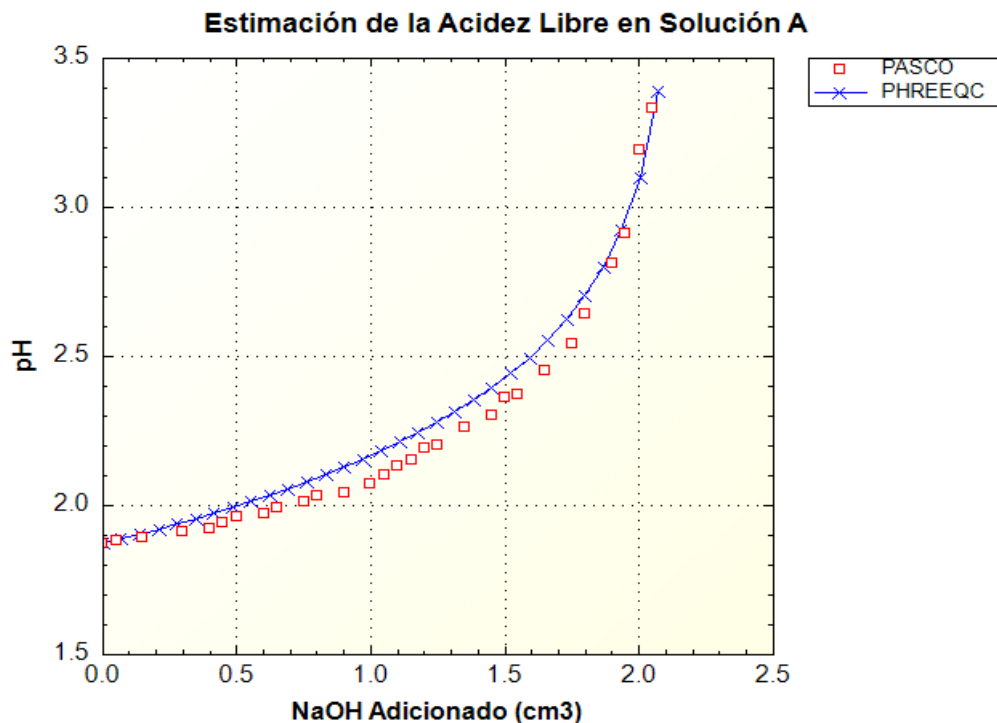
(a)

USE solution 2
REACTION #NaOH 0.3 N, adición 8.5 cm³
NaOH 2.14e-3 #moles
H₂O 0.471835 #moles
1 in 102 steps

(b)

Figura 30: Bloque REACTION que define la adición de titulante en solución A (a) y solución B (b).

En la Figura 31 se presenta los gráficos simulados en *Phreeqc* de las soluciones A (a) y B (b). Se observa en ambos casos que las curvas rojo y azul presentan la misma tendencia con un buen ajuste de los datos experimentales (una leve diferencia). Esto no se observó en la solución C vista anteriormente.



(a)

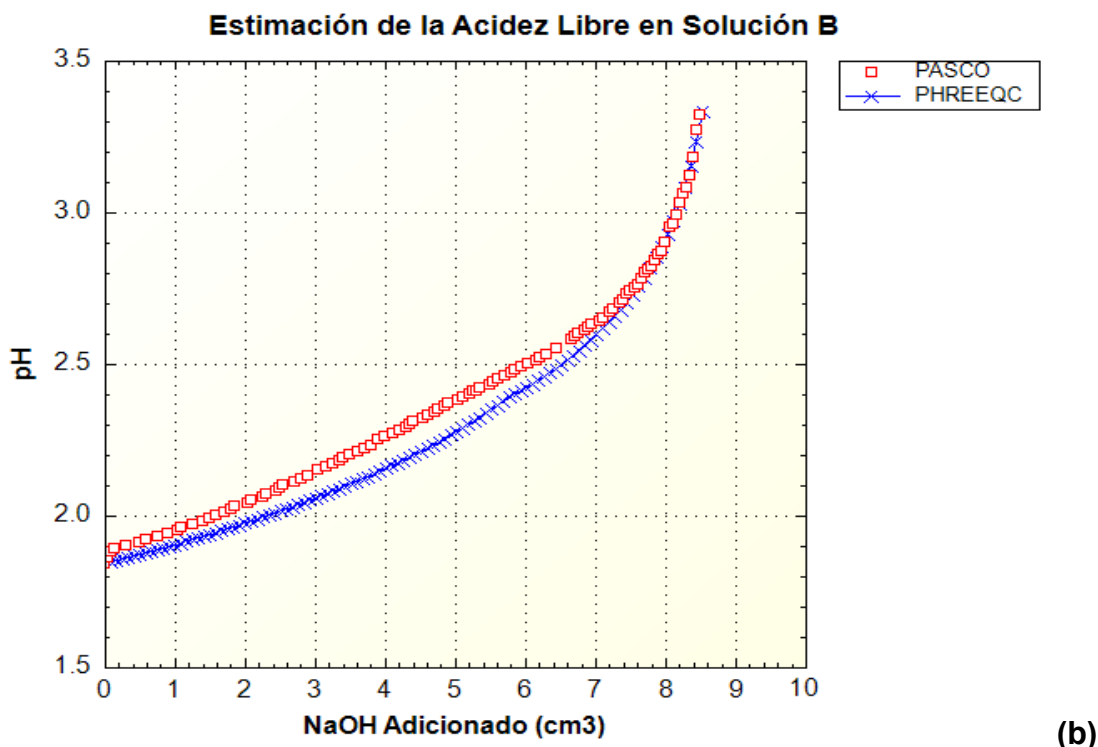


Figura 31: Curva de titulación de la solución A (a) y solución B (b) simulada en Phreeqc a 0,3 N de NaOH.

4.1.1. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en la solución D (Refino).

```
SOLUTION 4
  pH 2.44
  temp 18.1 # oC
  density 1.00132 calculate #g/cm3
  -water 0.05 #kg H2O
  units g/L
  Al 0.215 #21.5
  Mg 0.21 #21
  Na 0.1 #100
  Ca 9.5e-5 #0.0095
  S(6) 2.5 as SO4 charge # Sulfato total 250
  Cu 5.4e-4 #0.54
  Fe 0.275 #27.5
  Cl 1.555 #155.5
  Si 5.24e-4 #0.0524
SAVE solution 4
```

Figura 32: Código en Phreeqc utilizado para definir las condiciones iniciales de la solución D.

En la Figura 32 se presenta el bloque *SOLUTION* correspondiente a la solución D. Se evidencia la complejidad de la muestra, ya que además de presentar los elementos como el cobre, hierro y sulfatos vistos anteriormente, también contiene otros metales como el aluminio (Al), magnesio (Mg), sodio (Na), calcio (Ca), cloro (Cl) y silicio (Si). (ver la Anexo



17) Los iones más abundantes son el ion cloruro (Cl^-), iones sodio (Na^+) y el sulfato, en cambio, el calcio (Ca^{+2}) se encuentra en concentraciones menores. Se espera que alguno de estos elementos como el Fe(III) y el Al(III) generen interferencias al momento de la titulación ácida. [31] Esta solución aplico factor de dilución 20, con un factor aplicado a las concentraciones iniciales de 0,05, lo cual difiere de las diluciones realizadas a las soluciones sintéticas.

El bloque *REACTION* presentado en la *Figura 33* indica que para un gasto de NaOH de $2,93 \text{ cm}^3$, el valor medido es de 0,00088 moles de NaOH el cual difiere bastante del valor simulado. Esto reitera las inconsistencias observadas en las otras titulaciones, referente a la concentración real de NaOH.

```
USE solution 4
REACTION #NaOH 0.3 N, adición 2.93 cm3 H2O
NaOH 1.99e-4 # moles
H2O 0.1626443 # moles
1 in 20 steps
```

Figura 33: Adición gotas de NaOH diluida en agua desionizada en bloque REACTION para la solución D.

Al observar el gráfico de la *Figura 34*, las curvas roja y azul presentan una misma tendencia con un buen ajuste, pero con una leve diferencia, similar a lo visto en las soluciones A y B.

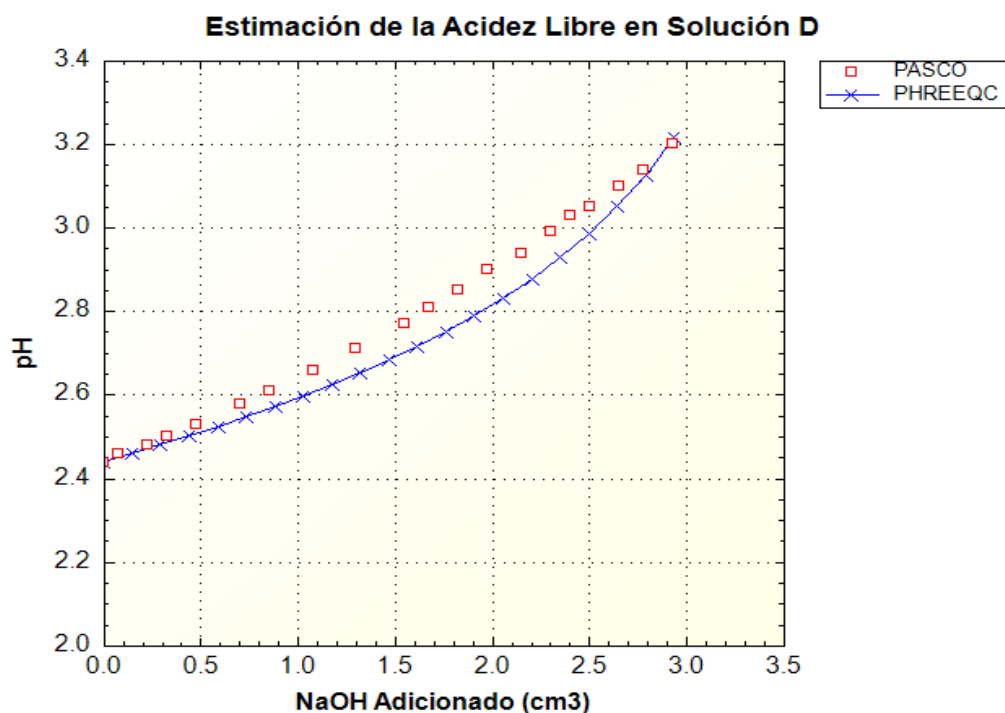


Figura 34: Curva de titulación de la solución D simulada en Phreeqc a 0,3 N de NaOH.



4.1.2. Estimación de la acidez libre (AL) en simulación computacional en Phreeqc en soluciones de estudio.

La expresión que permite calcular la AL en las soluciones de trabajo se encuentra en el *Anexo 5*, que es la misma expresión vista anteriormente para estimar la acidez en general (ver la ecuación 10). En la *Figura 35* se presenta el comando utilizado en *Phreeqc* para estimar y visualizar el resultado del cálculo de la AL en el Output en el bloque *USER_PRINT*.

Las líneas del comando indican lo siguiente: La fórmula que se encuentra en la línea 11, donde la concentración normal de 0,3 N de NaOH se multiplica por el peso molecular del H_2SO_4 que se divide por 2 " $\text{GFW}(\text{H}_2\text{SO}_4)/2$ ", el volumen añadido de NaOH " $\text{SOLN_VOL} * 1000 - 100.18$ ". La expresión está dividida por el volumen de analito que en este caso es 10 cm^3 . Tanto la concentración nominal de NaOH, el volumen inicial de solución y el volumen de la muestra o alícuota, son valores que se deben registrar según las condiciones experimentales de trabajo.

Este comando se utiliza en todas las soluciones de trabajo, a menos que cambien los volúmenes (analito, agua desionizada), la concentración nominal de titulante y las diluciones.

```
USER_PRINT
-start
##### Acidez Libre
10 PRINT "===CÁLCULO DE ACIDEZ LIBRE=== "
11 f_a = (0.3*(GFW("H2SO4")/2)*(SOLN_VOL*1000-100.18))/10 #g/L
12 PRINT f_a, " [g H2SO4/L]"
##### Volumen adicionado de NaOH
20 PRINT "===VOLUMEN DE NaOH ADICIONADO== "
21 PRINT SOLN_VOL*1000-100.18, "[ml]"
-end
```

Figura 35: Comando USER_GRAPH utilizado para determinar la AL en la solución C.

La siguiente *Tabla 7* presenta una síntesis de los resultados obtenidos referente a la AL, tanto simulada como medida en las soluciones sintéticas de trabajo. Al disminuir la cantidad de ácido sulfúrico, se observa que la solución A disminuye considerablemente el valor de la AL, muy por el contrario de la solución B que aumenta el valor de la AL debido a la hidrólisis de Fe(III). La solución D no presenta valores de AL, debido a que la dilución de muestra comienza a un pH de 2,44. Por otro lado, se revisamos los valores de AL simulados en las soluciones B y C fueron más elevados, mientras que el valor de la AL en la solución A es más bajo. El error absoluto asociado a estas mediciones es más elevado en la solución C,



y debido a la diferencia entre la curva medida y simulada, es necesario aplicar un ajuste para optimizar los resultados.

Tabla 7: Resultados obtenidos en “titulación potenciométrica” y simulación en *Phreeqc* para un pH establecido de 2,3.

Solución	A	B	C
Volumen H ₂ SO ₄ , cm ³	0,5	0,5	0,5
Experimental:			
Volumen Titulante (V _e), cm ³	1,45	4,35	2,84
Acidez libre, g L ⁻¹	2,13	6,40	4,17
Simulación:			
Volumen Titulante (V _e), cm ³	1,32	5,18	3,66
Acidez libre, g L ⁻¹	1,94	7,63	5,39
Error Absoluto	±0,09	±0,19	±0,29

En la *Figura 36* se presentan un resumen con las gráficas simuladas y medidas de las soluciones de estudio. El principal cambio radica en relación con las curvas de titulación obtenidas en el procedimiento con el “Método de Gran” es que existe un menor gasto de base titulante utilizada lo que claramente desplaza las curvas hacia la izquierda. También se observa la diferencia entre la titulación ácida realizada a la solución D en relación a las soluciones A, B y C.

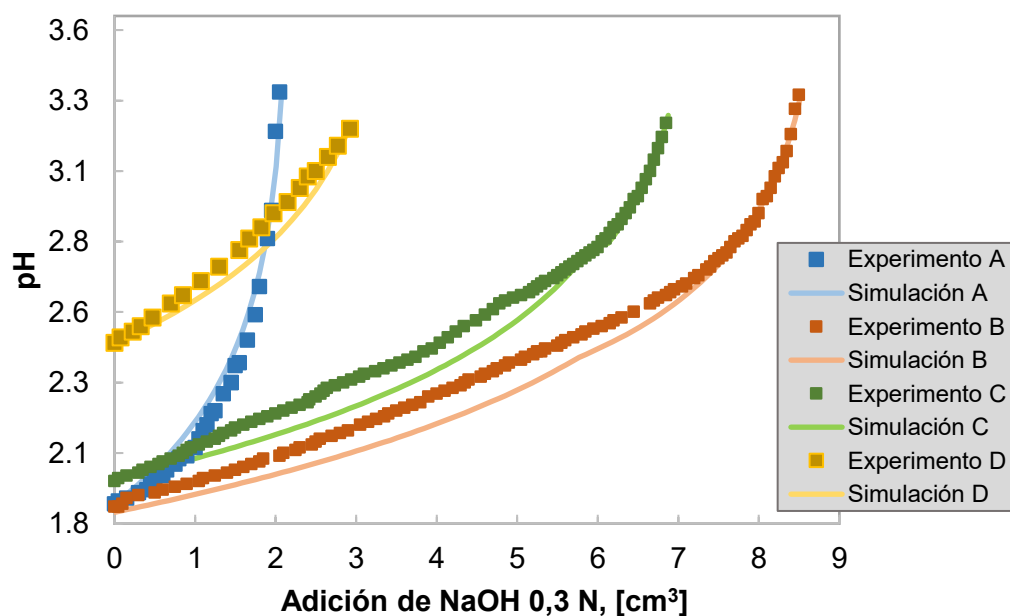




Figura 36: Comparación de curvas de titulaciones simuladas sin calibrar en *Phreeqc* a partir de datos experimentales

4.1.3. Análisis de fases minerales presentes en la solución C mediante el uso del Diagrama de Pourbaix.

La solución C es la que contiene una especiación química más compleja que las soluciones A y B, ya que contiene más concentración de metales disueltos. Es importante analizar en detalle las fases minerales que participan directamente, mediante la elaboración del “Diagrama de Pourbaix” (Eh-pH) que es muy útil para identificar visualmente las zonas en donde estas fases se encuentran estables. La solución C se compone principalmente de los elementos hierro, cobre, azufre (proveniente de los sulfatos) y agua desionizada (H_2O).

En la *Figura 37* se presenta la gráfica que muestra el potencial redox (Eh) en función del pH en la solución C. El rango de pH explorado en la titulación ácida es aproximadamente de 1,5 a 3,22, mientras que el rango de Eh asociado al pH es de 0,121 V a 0,046 V, delimitando la zona en donde se encuentran las fases minerales involucradas, lo que permite descartar otras presentes en la simulación.

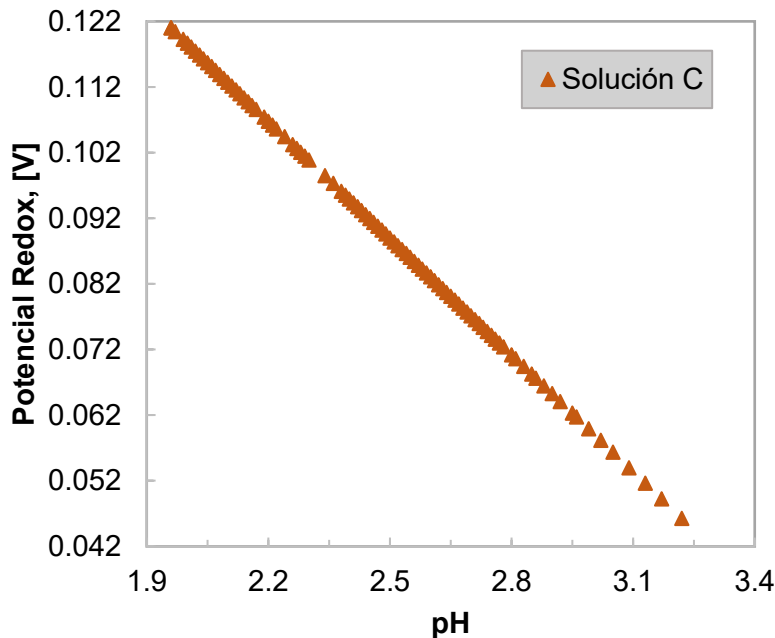


Figura 37: Potencial Redox (en V) en función del pH para la solución C

El software *HSC Chemistry* permite realizar estos diagramas al definir la especiación química de la solución C. Al acceder al módulo “*E-pH Diagrams*”, primero se especificaron



los elementos que componen el sistema: hierro (Fe), el cobre (Cu), y el azufre (S) y, por defecto, se considera el agua. Es importante considerar que las fases se encuentran en estado líquido, acuoso, neutro y iónicas. La temperatura es un factor relevante en estos diagramas, ya que desplaza los equilibrios, por lo que se trabajó a la temperatura establecida para las soluciones de 19°C. Se deben seleccionar en la base de datos de *HSC Chemistry* todas las fases presentes en la solución C. Para esto se buscan las fases minerales de la base de datos "phreeqc.dat" y las añadidas en el bloque *PHASES*. Al ejecutar, se abrirá una nueva ventana que permite modificar los parámetros fundamentales del diagrama: los valores de pH de 14 a 0,0 (mínimo y máximo), el rango de potencial redox (Eh) de -2,0 V a 2,0 V, la constante dieléctrica de 80,566 (-), la fuerza iónica igual a 0,0 mol (dm)⁻³, la energía libre de Gibbs del agua de -56,913 kJmol⁻¹ y la molalidad de la concentración de los metales. (ver el *Anexo 16*)

A continuación, en la *Figura 38* se presenta el diagrama de Eh-pH resultante en donde se observan las regiones de estabilidad de algunas fases químicas presentes en la solución C en un sistema Fe-Cu-S-H₂O a una temperatura de 19°C.

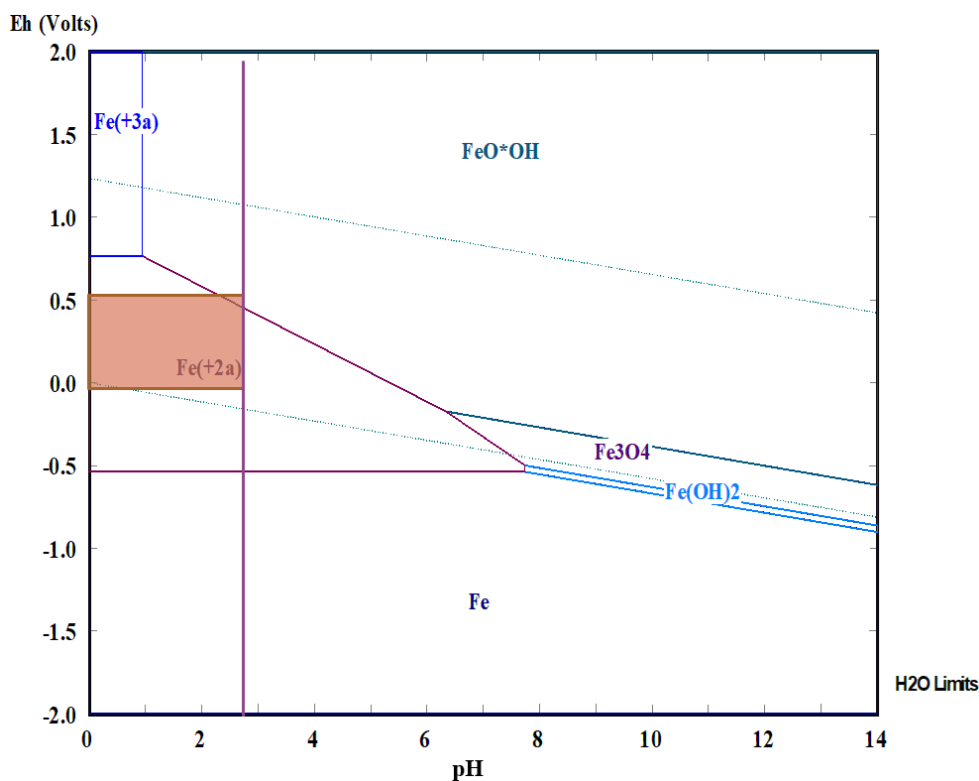


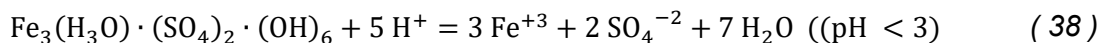
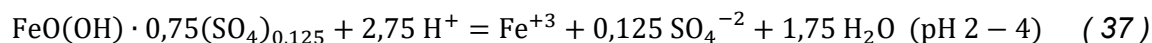
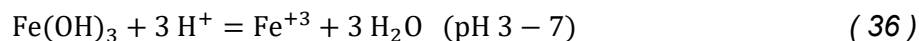
Figura 38: Diagrama de Pourbaix Fe-Cu-S-H₂O a 19°C para la especiación química del hierro en solución C.



Este diagrama se enfoca en las fases minerales que contienen hierro, destacando la presencia de los hidróxidos y/o oxihidróxidos de hierro. Se visualiza las zonas de estabilidad de hierro amorfo (FeO^*OH), hierro acuoso, Fe(III) , Fe(II) , Fe_3O_4 y el Fe(OH)_2 . Se observa que en el rango del potencial redox entre 0,121 V a 0,046 V se encuentra estable el Fe(II) , el cual actúa como un inhibidor en altas concentraciones de metales llegando a competir con el Fe(III) , e indica que el sistema presenta un bajo potencial redox (ambiente reductor).[49]

Como la titulación ácida para determinar la AL llega hasta un pH de 2,3, existe la posibilidad de encontrarse en la zona de estabilidad del hierro amorfo (FeO^*OH). Una fase amorfa es un sólido sin estructura cristalina definida, es decir, los átomos están desordenados en su estructura cristalina sin patrones repetitivos. En el caso del hierro amorfo, este se forma cuando precipita el hierro férrico, formando en primera instancia los oxihidróxidos amorfos de hierro (como un gel) sin estructura cristalina. Cuando se les da suficiente tiempo, por envejecimiento, este material amorfo se ordena y se transforma en fases cristalinas como la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), la akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y la feoxihita ($\delta\text{-FeOOH}$). Cuando se habla de envejecimiento de cristales, se refiere a un proceso mediante el cual estos cristales recién formados cambian con el tiempo al volverse más estables y ordenados, a partir del: crecimiento de grano, reorganización interna para reducir defectos y transformación a las formas más estables (polimorfos o oxihidróxidos). [50] [51]

En la titulación ácida hasta un pH de 2,3 para medir la AL, se encuentran las siguientes fases minerales en el bloque *PHASES* en la simulación en *Phreeqc*. Estas fases corresponden a la ferrihidrita (ver la ecuación 36), la schwertmannita (ver la ecuación 37) y la jarosita-H (ver la ecuación 38) [13]:



4.1.4. Simulación computacional a partir de los resultados experimentales obtenidos en la solución C en equipo *Hanna*.

A diferencia de las titulaciones ácidas realizadas utilizando sensores *Pasco*, el equipo *Hanna* de titulación potenciométrica automática introduce una diferencia fundamental en la dosificación de titulante: El sistema automático inicialmente agrega un volumen considerable de titulante, pero a medida que el pH se acerca al valor establecido de 2,3, el sistema reduce su velocidad de adición a una dosificación de gotas más fina. En general, las titulaciones realizadas por este equipo no exceden un tiempo total de 5 minutos para la determinación de la AL.

La *Figura 39* presenta la gráfica resultante con las mediciones realizadas en el equipo *Hanna* y la simulación con los datos experimentales. Se observa una leve desviación entre los datos simulados y medidos, pero que sigue una misma tendencia lineal. En la *Tabla 8* se presentan los resultados del volumen de titulante añadido hasta PE, la AL y el error absoluto tanto de los valores medidos (pruebas 1, 2 y 3) y lo simulado. Se observa que la prueba 2 y la simulación obtienen un valor de AL similar con un error absoluto cercano a cero. En cambio, la prueba 1 y 3 presentaron una leve variación entre los resultados, siendo la prueba 1 la que presentó un mayor error absoluto en comparación a los demás resultados.

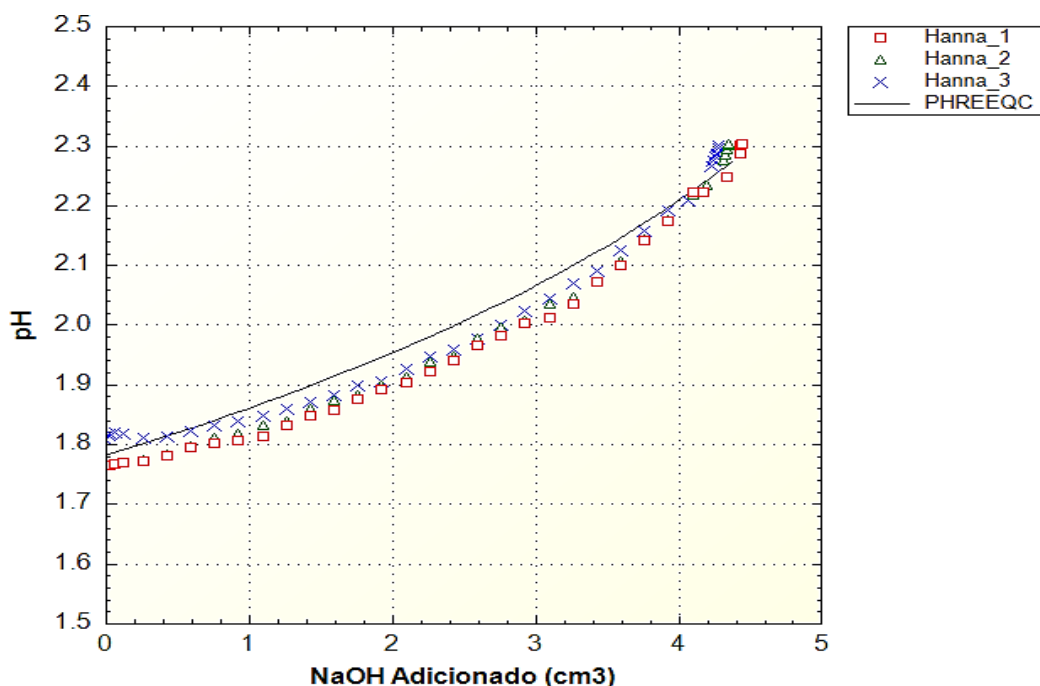


Figura 39: Curva de titulación de la solución C simulada en *Phreeqc* con los resultados obtenidos en equipo *Hanna* a 0,3 N.



Tabla 8: Comparación de resultados experimentales obtenidos por el equipo Hanna y simulación realizada en Phreeqc a un pH de 2,3 en solución C.

Resultado:	Prueba 1 (Hanna)	Prueba 2 (Hanna)	Prueba 3 (Hanna)	Simulación (Phreeqc)
Volumen Titulante (V_e), cm^3	4,44	4,35	4,28	4,37
Acidez Libre, g L^{-1}	2,18	2,13	2,10	2,14
Error Absoluto	$\mp 0,04$	0,00	$\mp 0,02$	0,00

4.3. Ajuste de la simulación realizada a la solución C en Phreeqc utilizando PEST.

Según lo visto anteriormente, la solución C es la que presenta una mayor discrepancia entre los resultados tanto medidos, como simulados en Phreeqc. Para ajustar la curva de titulación simulada con los datos experimentales, es necesario identificar las fases de carácter amorfo presentes en el rango de titulación ácida, y que están en el bloque PHASES en la simulación, para luego verificar sus propiedades termodinámicas faltantes correspondiente a: la ferrihidrita, la schwertmannita y la jarosita-H. Este ajuste se realiza utilizando la herramienta computacional PEST al estimar el Log K (logaritmo de la constante de equilibrio) de las 3 fases minerales mencionadas, considerando que este es un parámetro importante para establecer la formación de la reacción en la simulación y, además se debe establecer en función de la temperatura de trabajo de 19 °C.

En primera instancia, para garantizar el correcto funcionamiento de PEST, es necesario establecer una estructura de directorio específica en el disco duro "C:" del sistema Windows. Se sugiere nombrar la carpeta de manera clara, por ejemplo "caseC", quedando una ruta de acceso como c:\caseC. Una vez creado el directorio, es fundamental asegurarse de que los archivos ejecutables de ambos programas residan en la misma ubicación.

Primero se trabaja con el archivo de plantilla "case.tpl" en donde se procede a copiar el código de la simulación de Phreeqc correspondiente a la solución C, y se realizan modificaciones en las propiedades faltantes de las 3 fases minerales en el bloque PHASES. Estas fases en el código se identifican como Schwert(1.00)(ppt), H-Jarosite(ppt) y Ferrihydrite(ppt) y carecen de casi todas las propiedades termodinámicas (Log K, v_m , ΔH , entre otras). Estos parámetros faltantes deben ser delimitados por los caracteres "@símbolo @" y un espacio entre medio para definir las cifras significativas, lo cual es crucial para que el software pueda identificar y reemplazar iterativamente estas cifras durante el proceso de optimización. (ver la Figura 40) En el Anexo 1 en el Tableau se encuentran el valor de Log K de estas fases estables a 25°C.



Se agrega una línea adicional como bloque *USER_PUNCH* el cual guarda los valores de pH [-LA("H+")] obtenidos en la simulación y que dependen del bloque *REACTION*. Este resultado se relaciona con las observaciones medidas de pH. La minimización se realiza cuando la función objetivo (Ω) considera el valor del pH en función del volumen añadido de titulante a partir de los datos experimentales de la solución C, el cual queda expresado como:

$$\Omega = \sum (pH_{mod,i} - pH_{exp,i})^2 \quad (39)$$

Donde, " $pH_{exp,i}$ " correspondiente al valor " i " del pH medido y " $pH_{mod,i}$ " es el valor " i " correspondiente al pH simulado.

```
Ferrihydrite(ppt) #VALOR ESTIMADO
Fe(OH)3 + 3.0000 H+ = 1.0000 Fe+3 + 3.0000 H2O
-log_k @a @

Schwert(1.00)(ppt) #VALOR ESTIMADO
FeO(OH)0.75(SO4)0.125 + 2.7500 H+ = 1.0000 Fe+3 + 0.1250 SO4-2 + 1.750 H2O
-log_k @b @

H-Jarosite(ppt) #VALOR ESTIMADO
Fe3(H3O)(SO4)2(OH)6 + 5.0000 H+ = 3.0000 Fe+3 + 2.0000 SO4-2 + 7.0000 H2O
-log_k @c @
```

Figura 40: Fases minerales con propiedades termodinamicas incompletas en PEST.

La apertura del archivo "*case.pst*", actúa como un archivo de control principal para el programa. Está compuesta por las siguientes secciones [52]:

- * *control data*, contiene los parámetros principales que dirigen el funcionamiento de *PEST*. Define aspectos cruciales como el número de parámetros (3 en total) y observaciones experimentales (92), el tipo de estimación a realizar (el método de minimización como Gauss-Marquardt-Levenberg), criterios de convergencia (cuándo se debe detener el proceso), límites de iteración y parámetros de regularización.
- * *parameter groups*, define como se organizan los parámetros del modelo, nombrando el grupo de valores como "*logconstk*".
- * *parameter data*, enlista todos los parámetros que *PEST* intentará estimar para la sensibilidad. Los parámetros en este caso son las letras *a*, *b* y *c* referente a las fases. (ver la Figura 40) El "*relative*" es un tipo de incremento, donde se estima un valor inicial, como el valor referencial de Log K a 25°C, con un límite de valores mínimo y máximo de -15 a 15.



- * *observation groups*, define las observaciones, es decir, los datos experimentales a los que se calibrará el modelo. La línea “*group_1*” crea un grupo de observación con ese nombre.
- * *observation data*, define los datos medidos que *PEST* utilizará para comparar con las salidas del modelo y ajustar los parámetros *a*, *b* y *c*. Estas líneas describen los siguientes aspectos: “*obs_name*” (nombre de la observación), que es único para cada observación $obs_1, obs_2, \dots, obs_n$; “*value*” es el valor numérico de la observación medida, en este caso el pH, el modelo intentará reproducir; “*group no*” es el número del grupo para la observación “*n*”. En este caso, las 92 observaciones están agrupadas bajo un único grupo llamado *group_1*.
- * *model command line*, especifica cómo *PEST* debe ejecutar el modelo numérico para obtener las salidas que se compararán con los datos de observación. Se debe colocar la dirección en donde se encuentra la base de datos “*phreeqc.dat*”.
- * *model input/output*, enumera los 4 archivos clave que *PEST* necesita para ejecutar el modelo.

Por último, está el archivo “*case.ins*” que se utiliza para dar instrucciones que establecen la conexión entre los valores de salida obtenidos en *Phreeqc* en el archivo “*case.tpl*” y el archivo de control “*case.pst*”. Finalmente, la ejecución del programa se realiza a través del archivo de lotes de Windows, denominado “*case.bat*”.

4.3.1. Resultados del ajuste realizado en PEST a la simulación en Phreeqc.

AL realizar la ejecución del programa, esta entrega una serie de archivos resultantes. El principal es el archivo “*case.rec*” el cual documenta en detalle cada iteración llevada a cabo por el programa, como un informe. Este describe lo siguiente: Primero, en el “Registro de optimización” (*OPTIMISATION RECORD*) se mencionan las condiciones iniciales antes de realizar el ajuste, como la función objetivo de 1,4497 y los parámetros “*a*”, “*b*”, y “*c*” que inicial con valores 2, 1 y -5.

En total se realizaron 8 iteraciones de optimización, en donde se obtuvo como resultado una función objetivo de 1,272, el cual es un valor menor al obtenido en un inicio, y un coeficiente de correlación de 0,98364 demostrando un buen ajuste.

Tras la convergencia interna y la evaluación de reducción, *PEST* actualizó los valores de los parámetros: El parámetro “*a*” y “*b*” fueron los únicos que presentaron cambios desde su valor inicial 1, en cambio, el parámetro “*c*” no evidencio cambios perceptibles y, por lo tanto,



su valor permanece en 1. Los parámetros estimados para “a”, “b” y “c” fueron 2,74751, 1,73156 y -5.

A pesar del buen ajuste, el software *PEST* no pudo realizar el análisis de incertidumbre ni evaluar la calidad de los parámetros estimados. Esta limitación es significativa, ya que la matriz de covarianza no pudo ser calculada y, es fundamental para determinar los intervalos de confianza de los parámetros. La imposibilidad de calcular la matriz de covarianza se debe a que la matriz normal del problema resultó ser casi singular, lo que implica problemas numéricos y una posible sobre parametrización del modelo.

El archivo “case.sen” muestra los resultados de los parámetros de sensibilidad (*PARAMETER SENSITIVITIES*): En general, todos los parámetros presentan una sensibilidad cercana a cero: la sensibilidad de “a” es de 0,00884, la de “b” es de 0,00914 y la de “c” es igual a cero. *PEST* logra estimar los parámetros faltantes de las fases, pero con una baja sensibilidad en la ferrihidrita y schwertmannita, y una nula sensibilidad en la jarosita-H lo que indicaría que el modelo no depende de esta fase.

La *Tabla 9* presenta un resumen de los resultados obtenidos con el ajuste realizado con *PEST*. El error absoluto se obtuvo en base al valor referencial, en donde la schwertmannita tuvo un valor significativo. En la *Figura 41* se presenta la curva de titulación de la solución C medida, simulada en *Phreeqc* y aplicando el ajuste con *PEST*. Por último, en la *Tabla 10* se presentan los resultados del volumen añadido de titulante y la AL, en donde ambos valores presentan coeficientes de variación bajos.

Tabla 9: Estimación mediante PEST del valor de logaritmo de la constante de equilibrio (Log K) en fases minerales.

Parámetros		Iteración nº8	Valor de Referencia (Log K) [13]	Error Absoluto	Sensibilidad
Ferrihydrite (ppt)	a	2,75	3,19	±0,14	0,01
Schwert(1.00) (ppt)	b	1,73	1,20	±0,44	0,01
H-Jarosite (ppt)	c	-5,00	-5,14	±0,03	0,00

Tabla 10: Corrección de resultados con ajuste realizado en PEST a Phreeqc a pH fijo de 2,3 en solución C.

Resultados:	Simulación (Phreeqc)	Ajuste con PEST	Coef. De Variación, %
Volumen Titulante (V_e), cm^3	3,66	3,42	3,36%
Acidez libre, g L^{-1}	5,39	5,17	2,08%

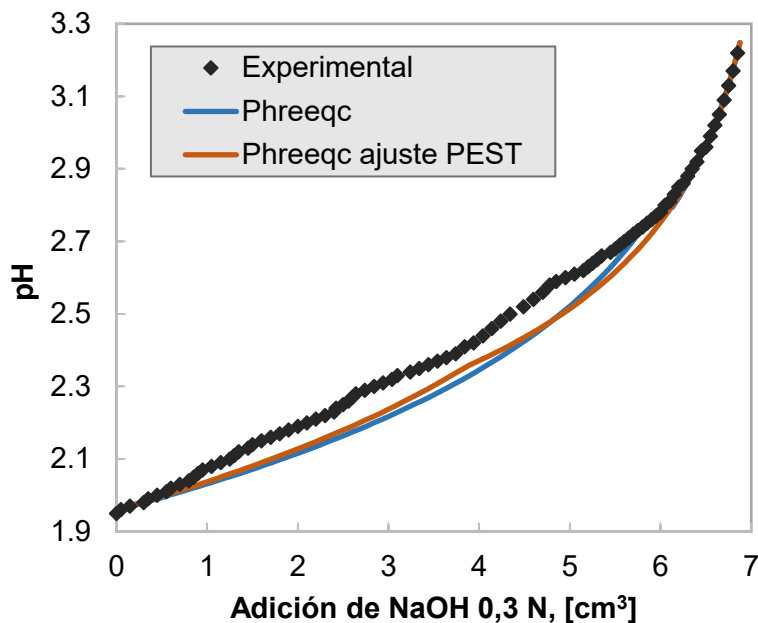


Figura 41: Ajuste con PEST a simulación en Phreeqc en la curva de titulación de la solución C.

4.4. Sensor virtual en acople con Visual Studio Code (VSC) utilizando lenguaje computacional de *Python*.

El desarrollo del sensor virtual se realiza utilizando *Visual Studio Code* (VSC). la ejecución, es imprescindible contar con el intérprete de *Python* instalado en el sistema. A continuación, se mencionan las principales acciones que realiza el comando escrito en *Python* para su ejecución.

4.4.1. Conexión de sensores *Pasco* a VSC.

Se debe importar la biblioteca *PASCOBLEDevice* del módulo *Pasco*, ya que permite la interacción directa con los sensores inalámbricos. Es crucial señalar que, los sensores *Pasco* solo son compatibles con la versión 3,11 de *Python*. Luego, se procede a crear tres instancias de la clase *PASCOBLEDevice*, que representa a un dispositivo físico de *Pasco*: el “*sensor_1*” es el sensor contador de gotas inalámbrico, el “*sensor_2*” es el sensor que mide el pH, y el “*sensor_3*” es el sensor que mide la temperatura.

Para garantizar la conexión correcta, se definen tres variables: *cc_sensor*, *temp_sensor* y *ph_sensor*. Estas deben almacenar el identificador único (ID) de cada sensor físico. Estos IDs son esenciales para que el programa pueda reconocer y seleccionar los dispositivos corrector en un entorno donde podría haber múltiples sensores *Pasco* disponibles.



4.4.2. Creación de archivo “.CSV” de exportación de datos experimentales al finalizar titulación con el sensor virtual.

Para definir la estructura que permite la creación y respaldo de las mediciones del sensor virtual en un archivo “.CSV” (hoja de cálculo en *Excel*). Este archivo se establece en el directorio (disco C) para almacenar dichos resultados.

El programa solicita al usuario un nombre para el archivo mediante una función de entrada, antes de comenzar la calibración de los sensores físicos. Antes de proceder con el guardado, el código verifica la existencia del directorio.

Al finalizar el proceso de titulación, inicia el mecanismo de escritura creando el archivo “*writer = csv.writer(file)*”, que simplifica el proceso permitiendo escribir filas (*writerow*) sin tener que gestionar manualmente las comas o saltos de línea.; El bucle “*for*” itera sobre una lista llamada “*timestamps*”, que realiza el conteo de todos los registros a guardar, en donde cada elemento es una tupla que almacena un conjunto completo de valores de medición para un tiempo específico: *tiempo (time_value)*, *conteo (counts)*, *número de gota (drop_number)*, *volumen añadido (add_volume)*, *pH*, *potencial (mV_C)* y *temperatura (temp)*. Esta línea se descompone en los valores del registro actual (“*timestamps[i]*”) y se asigna a variables individuales. Por último, “*writer.writerow([])*” escribe una nueva fila en el archivo, utilizando los valores extraídos para colocarlos ordenadamente en las columnas correspondientes.

4.4.3. Calibración de sensores físicos Pasco en VSC.

Primero se procede a calibrar el sensor de pH: la función “*calibrate_single_point(sensor_2, measurement_name)*” utiliza el método de dos puntos mediante el uso de soluciones buffer de referencia; este proceso es esencial para establecer la relación lineal entre la señal eléctrica del sensor, medida en milivoltios (mV), y el valor de pH conocido de las soluciones buffer; El proceso inicia solicitando al usuario que introduzca el valor de pH (*pH_1*) del primer buffer y tras la confirmación del usuario se invoca a la función “*measure_until_enter()*” que registra el valor del potencial redox (*mv1*); el procedimiento se repite en el segundo buffer al introducir el valor del pH (*pH_2*) y registrar la lectura del potencial redox (*mv2*); La función que permite realizar el ajuste lineal que relaciona el potencial redox y el pH se expresa como:

$$\text{slope} = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{\text{mv2} - \text{mv1}} \quad (40)$$



$$\text{intercept} = \text{pH}_1 - \text{slope} * \text{mv1} \quad (41)$$

$$\text{pH} = \text{slope} * \text{mV} + \text{intercept} \quad (42)$$

La función retorna el valor de la pendiente (slope) en la ecuación 40, la intersección (intercept) en la ecuación 41 y por último el valor del pH calibrado en la ecuación 42.

El segundo proceso de calibración está enfocado en el sensor “Contador de gotas Inalámbrico” PS-3214: El programa solicita al usuario ingresar el volumen de referencia de la probeta (en cm^3), estableciendo la relación entre el número total de gotas detectadas por el equipo y el volumen ingresado. En la *Tabla 11* se presenta el criterio establecido para definir correctamente el volumen y el n° de gotas.

El programa lee el valor 1 cuando detecta la caída de gota y se registra como en el contador de gotas (*cal_drop_count*) el cual se va incrementando, y muestra en pantalla el número de gota detectada.

$$\text{slope_drop} = \frac{\text{cal_drop_count}}{\text{vol_cal}[\text{mL}]} \quad (43)$$

$$\text{factor_conversion} = \text{slope_drop}^{-1} \quad (44)$$

Una vez detectado el n° de gotas definido a partir del volumen (ver *Tabla 11*), se procede a determinar la pendiente de calibración (*slope_drop*) que representa la cantidad de gotas (*cal_drop_count*) por mililitro de volumen (*vol_cal*). (ver la ecuación 43), para luego determinar el factor de conversión (*factor_conversion*), que me permite obtener el valor del volumen de titulante por cada gota adicionada (ver la ecuación 44).

Tabla 11: Rangos de trabajo establecidos para calibrar sensor PS-3214.

Volumen de Probeta (cm^3)	N° de Gotas
1	20
2	38
3	57
4	75
5	91



4.4.4. Calibración del sensor virtual con *Phreeqc* ajustado con *PEST*.

El sensor virtual requiere de los resultados obtenidos en el ajuste realizado a *Phreeqc* con *PEST*, a partir de la importación de datos al VSC. En primera instancia se establece la ruta de este archivo (*file_path*), el cual tiene la extensión "*archive.out*". Luego, el programa se enfoca en seleccionar los parámetros o variables relevantes, como las columnas "*pH*" y "*Vol_add*" que representan el volumen agregado de titulante.

Como se estableció anteriormente, el valor de la AL esta dado a pH 2,3. Cuando la titulación ácida llegue a ese valor, el programa realizara una comparación entre el valor simulado y el obtenido experimentalmente, realizando el ajuste que permite determinar el valor correctamente al disminuir el valor del error asociado.

4.4.5. Visualización de datos experimentales calibrados en tiempo real.

Para visualizar los resultados en tiempo real, se establece la configuración grafica interactiva utilizando la librería *Matplotlib*: en un inicio se activa el modo interactivo con que permite que la gráfica se actualice en tiempo real sin detener la ejecución del programa principal; Se procede a crear imagen visual (*fig*) de la gráfica con los respectivos ejes (*ax*), por lo que el código verifica la existencia de estos ejes (*x_ref* y *y_ref*), que provienen del sensor virtual a partir de datos experimentales y simulados; Los datos simulados se representan en una curva lineal de color azul, mientras que los datos medidos son representados en una curva con símbolos (estrellas) de color rojo.

Una vez preparada la estructura, la imagen muestra el siguiente formato:

- Ejes: En este caso, el eje X representa el volumen de NaOH adicionado (cm^3), y el eje Y representa al pH.
- Rangos de pH: Son los valores límites de pH establecidos explícitamente entre 0 y 4, considerando el rango de trabajo para la titulación ácida.
- Cuadrícula y Leyenda: Se activa una cuadrícula (*ax.grid(True)*) para facilitar la localización de los puntos, y se añade una leyenda (*ax.legend()*) para diferenciar las curvas de "Simulación" y "Medición".

4.4.6. Resultados obtenidos en la titulación acida realizada en el sensor virtual.

Al iniciar la ejecución del programa realiza las siguientes acciones: en primera instancia se verifica el correcto funcionamiento de los sensores físicos *Pasco* conectados; una vez



comprobado la conexión de los sensores, el programa solicita al usuario introducir un nombre para el archivo en el que se almacenarán los resultados; posteriormente, se procede a realizar las calibraciones esenciales referentes al sensor de pH y al sensor contador de gotas inalámbrico. Es crucial que estos procesos se realicen de forma continua y fluida para asegurar la precisión de los datos adquiridos y evitar el apagado automático de los equipos lo que lleva al reinicio de todo el proceso; una vez completado el proceso de calibración, el programa está listo para iniciar el registro de los datos experimentales, capturando la información medida por el sensor virtual al abrir la válvula de adición de gotas de titulante, lo que da comienzo a la lectura; en ese instante el programa comienza a importar los datos del ajuste en *PEST* a *Phreeqc* para calibrar las mediciones.

En este punto, la imagen captura el funcionamiento del acople en el sensor virtual. (ver la *Figura 42*) El Código se muestra en el “Área del editor” y en el panel inferior se muestra el “Terminal” el cual muestra los resultados de las mediciones en tiempo real. La visualización en la gráfica permite el seguimiento y análisis inmediato de los resultados obtenidos en las mediciones realizadas por el sensor virtual.

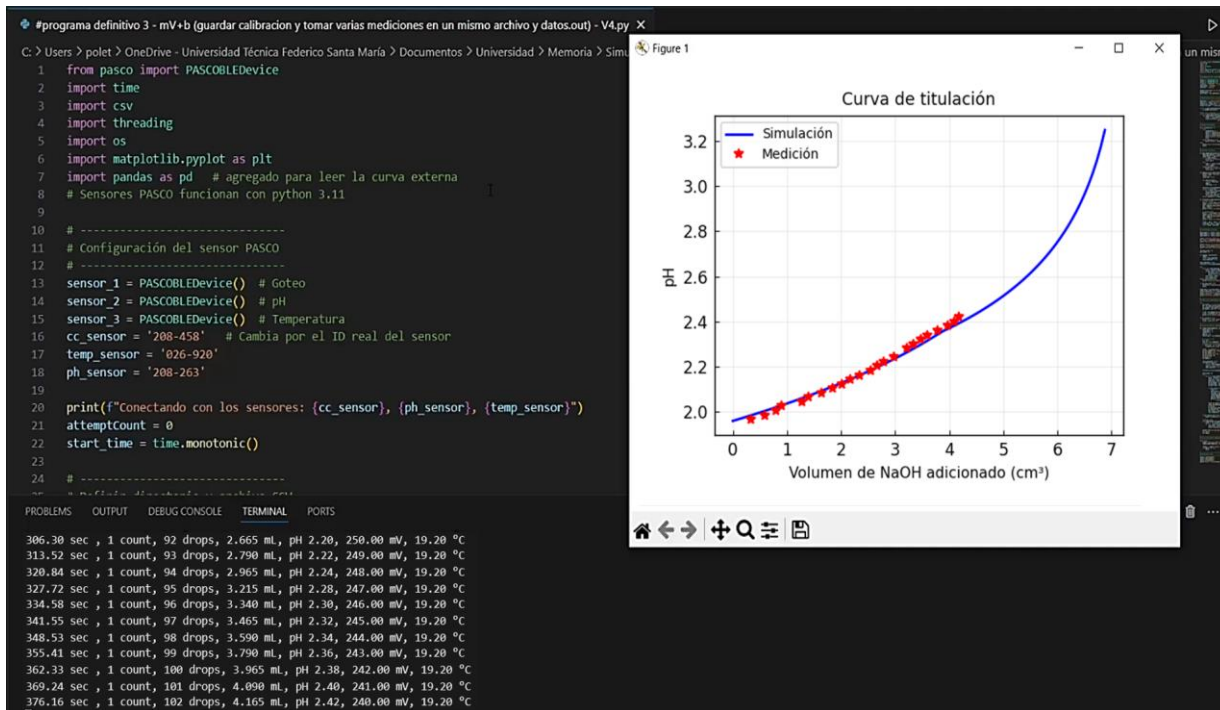


Figura 42: Funcionamiento del sensor virtual en interfaz de VSC.

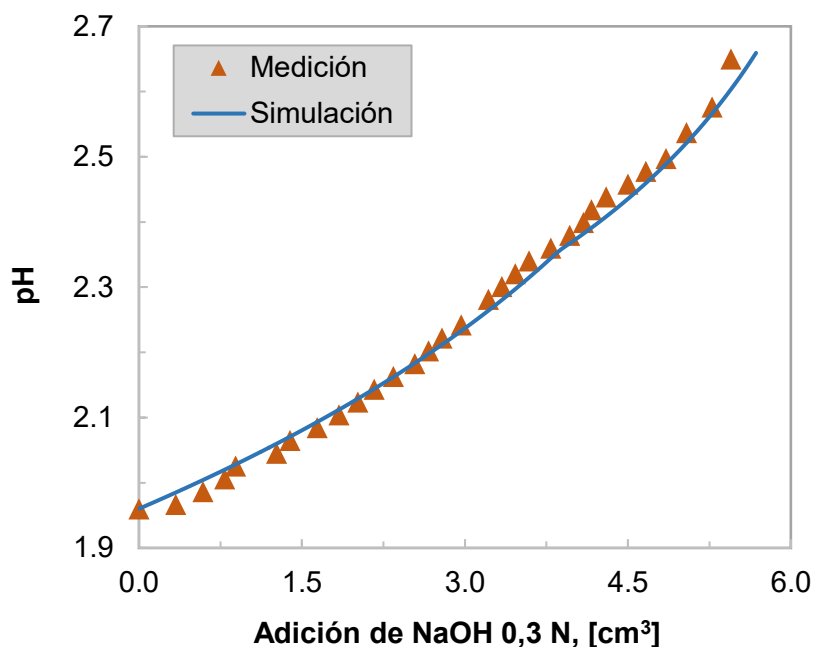


Figura 43: Comparación de curvas de titulación simulada a través del sensor virtual y la medición, para la solución C a 0,02 m.

En la *Figura 43* se presenta la curva de titulación de la solución C resultante, obtenida por el sensor virtual. Las dos curvas “Simulación” y “Medición” muestran una tendencia lineal a lo largo de casi todo el proceso de titulación, lo que demuestra que el modelo del sensor virtual representa muy bien el comportamiento químico de la solución C.

Tabla 12: Estimación del volumen añadido de titulante en el punto equivalente y acidez libre en simulación con o sin calibración, y aplicado al sensor virtual a un pH establecido de 2,3.

Estimaciones:	Sin Calibración	Simulación (Calibración)	Medición	Error Absoluto
Volumen Titulante (V_e), cm^3	3,66	3,42	3,34	$\pm 0,02$
Acidez libre, g L^{-1}	5,39	5,17	4,91	$\pm 0,05$

La *Tabla 12* presenta una síntesis de los resultados obtenidos de acidez libre (AL) y volumen de titulante añadido (V_e) a un pH fijo de trabajo de 2,3: la primera columna indica los valores simulados en *Phreeqc* sin calibrar, para luego mostrar en la segunda columna los valores de la simulación calibrados por *PEST* la tercera columna muestra los resultados de las mediciones y, por último, el error absoluto asociado a la simulación (calibrada) y la medición. El error absoluto indica que el valor de la AL obtenida por el sensor virtual disminuyó a un 5%, al igual que el volumen de titulante añadido en el PE de un 2%.



4.4.7. Aplicación del sensor virtual en la industria.

El sensor virtual ha sido desarrollado como una herramienta que optimiza el proceso de titulación ácido-base para, por ejemplo, un analista técnico en entornos de laboratorio, permitiendo la determinación de parámetros químicos con un consumo mínimo de muestra. No está diseñado para ser implementado directamente en procesos industriales, pero si se pueden utilizar para analizar pequeñas muestras con un volumen mínimo de 10 cm³ en alguna de las etapas en las que se requiera determinar algún parámetro relevante como la medición de la AL.

A continuación, en la *Tabla 13* se hará mención de algunas de las aplicaciones del sensor virtual en los procesos hidrometalúrgicos, en relación con el aporte de la medición de la AL.

Tabla 13: Aplicación del sensor virtual para determinar la acidez libre (AL) en los procesos hidrometalúrgicos.

Etapas del Proceso	Punto de muestreo de analito	Impacto en la determinación de la Acidez Libre en el proceso
Lixiviación (LX) ^[20]	- Recirculación de Refino. - Línea que mezcla ácidos para riego.	- Mantener rango de la acidez entre 5 a 10 g L⁻¹ - Disminución de las pérdidas de ácido
Extracción por solvente (SX) ^[21]	- Descarga en Piscina de PLS - Ingreso de PLS a la batería de SX - Entre etapas de SX: Extracción (E1) y Re-Extracción (E2). - Línea de Lavado ácido al orgánico.	- Detectar el ácido remanente en el proceso. - Ajustar a pH óptimo de PLS entre 1,7 a 2,0, lo que lleva a maximizar la carga del extractante en E1. - Minimizar el crud y las emulsiones. - Mantener el pH entre 1,2 a 1,6 en la solución de lavado del orgánico, reduciendo el arrastre metálico.
Electroobtención (EW) ^[22]	- Entrada del electrolito a la celda - Línea de retorno de SX a EW	- Control del electrolito rico a una concentración de ácido sulfúrico entre 150 a 200 g L⁻¹. - Evitar incrustaciones en el cátodo.



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Este trabajo de memoria se centró en el desarrollo y la calibración de un sensor virtual diseñado para medir la acidez libre (AL) en soluciones ácidas complejas mediante combinación de metodologías experimentales clásicas y herramientas computacionales. A continuación, se mencionará los principales resultados obtenidos a lo largo del trabajo:

En particular, el “Método de Gran” demostró ser una técnica adecuada para la determinación del punto equivalente (PE), por ende, el volumen añadido de titulante y la acidez libre en soluciones representativas de la industria minera como el Refino industrial, en presencia de altas concentraciones de iones metálicos de Fe(II), Fe(III) y Cu(II). El método permitió interpretar de forma clara el comportamiento ácido-base de las soluciones de estudio, al linealizar los datos experimentales con un coeficiente de correlación (R^2) cercanos a 1, lo que evidencia una alta consistencia. Los valores de la acidez libre determinados experimentalmente estuvieron dentro de los rangos reportados en la industria minera (Refino, PLS, electrolito pobre) entre 5 a 20 g L⁻¹.

No obstante, el estudio también puso en evidencia las limitaciones referentes al uso de este método en sistemas multicomponentes. La hidrólisis de los cationes metálicos, principalmente el Fe(II), puede alterar la titulación ácida al producir interferencia, lo que dificulta la identificación del punto equivalente. En este contexto, la simulación geoquímica mediante *Phreeqc* resultó fundamental para comprender el comportamiento individual de este catión en solución: la simulación permitió identificar el rango crítico de valores de pH en que se producen las precipitaciones, como la formación de hidróxidos y oxihidróxidos de hierro alrededor de un pH de 2,4, información que resultó clave para definir las condiciones de trabajo para las titulaciones posteriores.

El ajuste del modelo geoquímico realizado en *Phreeqc* mediante la herramienta *PEST*, constituyó un aporte decisivo para mejorar la concordancia entre los resultados experimentales y los simulados. La calibración automática de parámetros faltantes como el logaritmo de la constante de equilibrio (Log K) asociada a determinadas fases minerales (ferrihidrita, schwertmannita y jarosita-H) permitió reducir la discrepancia entre los datos y aumento la precisión del modelo. Como resultado, se alcanzó una correlación elevada entre datos simulados y experimentales, con valores de R^2 cercanos a 0,98. Sin embargo, la calibración con *PEST* presentó ciertas limitaciones, debido a que las fases minerales presentaron valores de sensibilidad cercanos o iguales a cero. Esto indica que quizás el ajuste del modelo no depende tanto de esta propiedad termodinámica.



En cuanto a la estimación de la acidez libre, la integración de los resultados experimentales con la simulación calibrada permitió obtener valores más estables y representativo. El uso combinado del “Método de Gran”, y luego, la simulación en *Phreeqc* mostró que es posible discriminar adecuadamente entre la acidez libre y otros aportes de acidez asociados como la de la hidrólisis metálica, reduciendo el riesgo de sobreestimación del valor real. Desde una perspectiva cuantitativa, las diferencias entre la acidez libre estimada por el sensor virtual y los valores experimentales se mantuvieron dentro de márgenes de errores inferiores al 2 %, lo que es altamente satisfactorio para aplicaciones de control de procesos.

Finalmente, el desarrollo e implementación del sensor virtual constituye uno de los aspectos más relevantes del trabajo: La integración de sensores físicos *Pasco*, simulaciones geoquímicas (*Phreeqc* ajustado con *PEST*) y el uso del lenguaje de programación en *Python* con el editor de Visual Studio Code (VSC) permitió construir una herramienta capaz de monitorear en tiempo real la evolución de la titulación y estimar la acidez libre de manera continua. Este enfoque híbrido aporta mayor robustez frente a interferencias iónicas, variaciones instrumentales y ruido experimental, posicionándose como una alternativa prometedora frente a los métodos tradicionales. En conjunto, los resultados confirman que la aplicación de sensores virtuales en el ámbito metalúrgico e hidrometalúrgico no solo es viable, sino que representa una oportunidad concreta para optimizar el control químico, reducir costos operacionales y mejorar la toma de decisiones en el tratamiento y manejo de soluciones ácidas.



CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos y las limitaciones encontradas durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se formulan las siguientes recomendaciones:

- Proponer el uso y validación del sensor virtual en otras soluciones sintéticas o de carácter industrial. Esto permitirá evaluar la robustez del modelo ante soluciones más compleja
- Estudiar la acidez libre y su aplicación en los drenajes ácidos de minas (DAM).
- Aplicar la metodología de trabajo para estudiar la acidez total. Comparar la acidez libre (AL) con la acidez total (AT) en curvas de titulación.
- Implementar en el sensor virtual el resultado de acidez libre en tiempo real una vez que haya alcanzado el punto equivalente.
- Estudiar el efecto de la variación de la temperatura en las soluciones ácidas para la estimación de la acidez libre.
- Integrar el script de *Python* del sensor virtual en una interfaz gráfica de usuario más amigable. Esto facilitaría su uso por personal operativo y permitiría su integración en sistemas de control industrial a mayor escala.
- Abordar la inestabilidad numérica en *PEST*, el cual es fundamental para obtener un análisis de incertidumbre completo y evaluar la calidad de los parámetros estimados.
- Completar la base de datos "*phreeqc.dat*" de *Phreeqc*, incorporando más propiedades termodinámicas a la especiación química cerca del punto equivalente (PE), especialmente en soluciones complejas como la solución C y D. Esto podría mitigar la ligera diferencia observada en los datos finales de la acidez libre (AL).
- En aspectos técnicos, se puede mencionar que: Destacar la importancia de calibrar correctamente el sensor "contador de gotas inalámbrico" PS-3214; considerar que el sensor de pH se estabiliza en un tiempo entre 3 a 5 minutos; Se recomienda el uso de reactivos con factores de hidratación "n" conocidos estandarizados y estequiométricamente definidos, a fin de eliminar el error experimental asociado a su determinación cuando dicho valor es incierto; Los sensores inalámbricos *Pasco Wireless* presentan una tendencia a desconectarse cuando el tiempo de espera es excesivo o el nivel de carga de la batería es crítico; Se recomienda estandarizar la solución titulante, para conocer la concentración normal real de NaOH, y no la teórica que es imprecisa.



CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

- [1] L. Valdebenito Valenzuela, A. L. Morales Mella, V. Rakela Aranza, E. Cortes Casanova, M. Mella Cordova, and J. Lacassie Reyes, “Guía Metodológica para la Estabilidad Química de Faenas e Instalaciones Mineras,” 2015. Accessed: Mar. 16, 2025. [Online]. Available: <https://www.sernageomin.cl/wp-content/uploads/2017/11/GuiaMetodologicaQuimica.pdf>
- [2] SGS Chile, “Drenaje ácido - Un grave problema ambiental que debemos prevenir,” Industries & Environment, May 2022, Accessed: Mar. 16, 2025. [Online]. Available: <https://www.sgs.com/es-cl/noticias/2022/05/drenaje-acido>
- [3] JICA SERNAGEOMIN, “Guía de Control y Tratamiento de Drenaje ácido de minas,” Servicio Nacional de Geología y Minería, 2007, Accessed: Jul. 14, 2025. [Online]. Available: <https://repositorio.sernageomin.cl/items/07bd74eb-9cf2-4945-a907-37f9a74529a5>
- [4] E. Domic, “Hidrometalurgia: Fundamentos Procesos y Aplicaciones,” Hidrometalurgia: Fundamentos Procesos y Aplicaciones, p. 68, 2001, Accessed: Dec. 12, 2025. [Online]. Available: <https://books.google.com/books/about/Hidrometalurgia.html?hl=es&id=O631tgAACAAJ>
- [5] T. G. Srinivasan and P. R. Vasudeva Rao, “Free acidity measurement – A review,” Talanta, vol. 118, pp. 162–171, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.TALANTA.2013.10.017.
- [6] S. Ganesh, F. Khan, M. K. Ahmed, and S. K. Pandey, “Potentiometric determination of free acidity in presence of hydrolysable ions and a sequential determination of hydrazine,” Talanta, vol. 85, no. 2, pp. 958–963, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.TALANTA.2011.05.001.
- [7] O. Totsche, A. Fyson, M. Kalin, and C. E. W. Steinberg, “Titration curves: a useful instrument for assessing the buffer systems of acidic mining waters,” Environ Sci Pollut Res Int, vol. 13, no. 4, pp. 215–224, Jul. 2006, doi: 10.1065/ESPR2005.09.284.
- [8] P. M. L. Ching, R. H. Y. So, and T. Morck, “Advances in soft sensors for wastewater treatment plants: A systematic review,” Journal of Water Process Engineering, vol. 44, p. 102367, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102367.
- [9] G. Gran, “Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II,” Analyst, vol. 77, no. 920, pp. 661–671, Jan. 1952, doi: 10.1039/AN9527700661.
- [10] PASCO, “Wireless Drop Counter (PS3214).” Accessed: Jul. 13, 2025. [Online]. Available: https://www.pasco.com/products/sensors/wireless/wireless-drop-counter?srsId=AfmBOorVGzWlWxDW6VpTO6GNgh3EnZk9eWRt3urSMvYUBCWmnQg_yM1v
- [11] PASCO, “PASCO scientific - Science Lab Equipment and Teacher Resources.” Accessed: Jul. 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.pasco.com/>



- [12] Hanna Instruments, "Manual HI931 - Titulador Potenciométrico Automático." Accessed: Sep. 28, 2024. [Online]. Available: https://cdn.hannacolombia.com/hannacdn/support/manual/2022/06/man931_es_05_20.pdf
- [13] D. L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, Description of input and examples for Phreeqc Version 3: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport calculations. Colorado, 2013. Accessed: Aug. 25, 2024. [Online]. Available: <https://water.usgs.gov/water-resources/software/PHREEQC/documentation/phreeqc3-html/phreeqc3.htm>
- [14] D. K. Nordstrom, D. W. Blowes, and C. J. Ptacek, "Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update," Applied Geochemistry, vol. 57, pp. 3–16, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2015.02.008.
- [15] O. Aduvire, Drenaje ácido de mina - Generación y Tratamiento. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2006. Accessed: Oct. 05, 2024. [Online]. Available: https://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf
- [16] A. A. S. Leiva, M. M. Negrelli, and N. Hidalgo, "Predicción y estudio de drenaje ácido de mina sobre mineral de escombrera," Revista Colombiana de Materiales, no. 18, pp. 18–18, Feb. 2021, doi: 10.17533/RCM/UDEA.RCM.N18A01.
- [17] Werner. Stumm and J. Morgan, "Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters," p. 1827, 2012.
- [18] P. Navarro, D. Espinoza, and C. Vargas, "Caracterización de Diluyentes Usados en Extracción por Solventes," KnE Engineering, vol. 3, no. 1, p. 344, Feb. 2018, doi: 10.18502/KEG.V3I1.1439.
- [19] "LIXIVIACIÓN 'El riego,'" CODELCO EDUCACI, 2018, Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/artic/20190109/asocfile/20190109005316/lixiviacion_media_t_cnico_080119.pdf
- [20] P. del P. Moncada Benavides, "Efecto de un pre-tratamiento químico en base a NaCl-H₂SO₄ y reposo en el proceso de lixiviación de un mineral calcopirítico de baja Ley," 2017. Accessed: Sep. 25, 2024. [Online]. Available: <https://repositorio.usm.cl/entities/tesis/0296c6fd-92af-4c46-bd51-744210c2b6b9>
- [21] A. M. Sastre and J. Szymanowski, "Solvent Extraction Principles," Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition, pp. 569–577, Jan. 2004, doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00688-9.
- [22] "Electroobtención 'Obteniendo la máxima pureza,'" CODELCO EDUCACI, 2018, Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/artic/20190109/asocfile/20190109001022/escolares__electroobtencion.pdf



- [23] E. H. Rudolf von Barsewisch and R. A. Hasty, "Determination of Free Acid in the Presence of Hydrolysable Cations by Titration," *Analist*, vol. 110, pp. 1215–1217, Oct. 1985, Accessed: Mar. 16, 2025. [Online]. Available: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=52d0e2fa585cd8b3345d3c2978d2387397f0dbe2>
- [24] J. W. Morse, "Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments," *Treatise on Geochemistry*, vol. 7–9, pp. 67–85, Dec. 2003, doi: 10.1016/B0-08-043751-6/07093-6.
- [25] C. Muñoz Cáceres, N. Rojas Cueva, and P. Gamboa Lagos, "Mercado chileno del ácido sulfúrico - Proyección al 2033," COCHILCO. Accessed: Aug. 02, 2025. [Online]. Available: <https://www.cochilco.cl/web/mercado-chileno-del-acido-sulfurico-2024-2033/>
- [26] C. S. Kirby and C. A. Cravotta, "Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations," *Applied Geochemistry*, vol. 20, no. 10, pp. 1920–1940, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.07.002.
- [27] D. A. Skoog, D. M. West, J. James Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, vol. 9. México: Cengage Learning, 2015. Accessed: Jul. 25, 2025. [Online]. Available: https://www.surcosistemas.com.ar/virtual/ebooks/QUIMICA_ANALITICA_Novena_edicion.pdf
- [28] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, "2310 - Acidity," 1997 doi: 10.2105/SMWW.2882.022.
- [29] Committee D19, "D 1067 - 57 T Tentative Methods of Test for Acidity and Basicity (Alkalinity) in Industrial Water and Industrial Waste Water," Jan. 1960 doi: 10.1520/STP48538S.
- [30] G. Gran, "Equivalence volumes in potentiometric titrations," *Anal Chim Acta*, vol. 206, no. C, pp. 111–123, Jan. 1988, doi: 10.1016/S0003-2670(00)80835-1.
- [31] R. G. Navarro and M. A. Peña, "Determination of Acidity in Leaching Solutions Gran Method with Addition of Standard, FMI El Abra," Santiago, 2018.
- [32] J. F. Magallanes and A. F. Caridi, "A modified gran method for determination of equivalence points in potentiometric precipitation titrations," *Anal Chim Acta*, vol. 133, no. 2, pp. 203–208, May 1981, doi: 10.1016/S0003-2670(01)93494-4.
- [33] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, "User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations," *Water-Resources Investigations Report*, 1999, doi: 10.3133/WRI994259.
- [34] A. Soofastaei, "The Application of Soft Sensors in the Mining Industry," LinkedIn. Accessed: Mar. 16, 2025. [Online]. Available:



<https://www.linkedin.com/pulse/application-soft-sensors-mining-industry-ali-soofastaei>

- [35] PASCO, "Wireless Drop Counter (PS-3214)." Accessed: Jul. 17, 2025. [Online]. Available: https://cdn.pasco.com/product_document/Wireless-Drop-Counter-Manual-PS-3214.pdf
- [36] PASCO, "Wireless pH Sensor (PS3204)." Accessed: Jul. 15, 2025. [Online]. Available: <https://www.pasco.com/products/sensors/wireless/wireless-ph-sensor>
- [37] PASCO, "Fast Response Temperature Probe (PS2135)." Accessed: Jul. 15, 2025. [Online]. Available: <https://www.pasco.com/products/sensors/temperature/fast-response-temperature-probe-3-pack>
- [38] B. N. Ciribelli, F. Colmati, and E. C. de Souza, "Nernst equation applied to electrochemical systems and centenary of his Nobel Prize in chemistry," *Int J Innov Educ Res*, vol. 8, no. 11, pp. 670–683, Nov. 2020, doi: 10.31686/IJIER.VOL8.ISS11.2803.
- [39] R. Herco, "Everything You Need to Know About pH Sensor Calibration," *RHFS Pulse*. Accessed: Sep. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.rhfs.com/pulse/everything-you-need-to-know-about-ph-sensor-calibration/?srsltid=AfmBOoonhOqFqiW2PurrdNrTrA1rFacleh8r7daUQ37xiAHZirKUOuK->
- [40] J. G. Skousen, P. F. Ziemkiewicz, and L. M. McDonald, "Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies," *Extractive Industries and Society*, vol. 6, no. 1, pp. 241–249, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.EXIS.2018.09.008.
- [41] "Método del picnómetro para calcular densidades," *QuercusLab*. Accessed: Jul. 16, 2025. [Online]. Available: <https://quercuslab.es/blog/metodo-del-picnometro-para-determinar-densidades/>
- [42] "Validation of Analytical Prodedures: Text and Methodology Q2 (R1)," USA, Dec. 2005. Accessed: Oct. 25, 2025. [Online]. Available: <https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>
- [43] "SW-846 Test Method 8000D," Mar. 2018. Accessed: Nov. 05, 2025. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/8000d.pdf>
- [44] K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, "Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions," *Adsorption*, vol. 12, no. 3, pp. 185–204, May 2006, doi: 10.1007/S10450-006-0145-0.
- [45] C. F. Baes, E. J. Reardon, and B. A. Moyer, "Ion interaction model applied to the CuSO₄-H₂SO₄-H₂O system at 25 °C," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 47, pp. 12343–12348, 1993, doi: 10.1021/J100149A040.



- [46] J. M. Casas, F. Alvarez, and L. Cifuentes, "Aqueous speciation of sulfuric acid–cupric sulfate solutions," *Chem Eng Sci*, vol. 55, no. 24, pp. 6223–6234, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00421-8.
- [47] K. Petkov, V. Stefanova, L. Stamenov, and P. Lliev, "An analytical study of the neutralization process of solutions with high concentration of Fe(III) ions." Accessed: Dec. 21, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/313860949_An_analytical_study_of_the_neutralization_process_of_solutions_with_high_concentration_of_FeIII_ions
- [48] F. Scholz and H. Kahlert, "The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualisation in logarithmic diagrams," *ChemTexts* 2015 1:1, vol. 1, no. 1, pp. 7-, Feb. 2015, doi: 10.1007/S40828-015-0006-0.
- [49] J. E. Dutrizac, R. J. C. Macdonald, and T. R. Ingraham, "The kinetics of dissolution of bornite in acidified ferric sulfate solutions," *Metallurgical Transactions*, vol. 1, no. 1, pp. 225–231, Jan. 1970, doi: 10.1007/BF02819265/METRICS.
- [50] R. M. Cornell and Udo. Schwertmann, "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses," 2006, Accessed: Oct. 26, 2025. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/The_Iron_Oxides.html?hl=es&id=2DRuYEAcWm8C
- [51] R. Abbaschian, Lara. Abbaschian, and R. E. Reed-Hill, "Physical metallurgy principles," p. 750, 2008, Accessed: Dec. 22, 2025. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Physical_Metallurgy_Principles.html?hl=es&id=wh4v6UWjYdIC
- [52] J. Doherty, "PEST Model-Independent Parameter Estimation," vol. Cuarta, Oct. 1994, Accessed: Oct. 14, 2025. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/documents/PESTMAN.PDF>
- [53] K. C. Sole, J. Parker, P. M. Cole, and M. B. Mooiman, "Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper–cobalt Hydrometallurgy Circuits," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 40, no. 3, pp. 194–206, May 2019, doi: 10.1080/08827508.2018.1514301.



CAPÍTULO 8. ANEXOS

Anexo 1: Tableau con especies y reacciones de formación de la solución C de trabajo. [13], [33], [34]

Especies	Componentes	H ⁺	OH ⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	O ₂	H ₂ O	Log K (25 °C)
	H ⁺	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	OH ⁻	0	0	0	0	0	0	0	+1	0	-14
	HSO ₄ ⁻	0	0	0	0	0	+1	0	0	0	1.988
	FeOOH (Goethite)	+1	0	0	-1	0	0	0	0	-2	0,5345
	Fe(OH) ₃ (Ferrydrite)	+3	0	0	-1	0	0	0	0	-3	3,1910
	Fe(OH) ₃	+3	0	0	-1	0	0	0	0	-3	5,6556
	FeO(OH)0.75(SO ₄)0.125	+2.75	0	0	-1	0	-0.125	0	0	-1.75	1,2000
	Fe ₃ (H ₃ O)(SO ₄) ₂ (OH) ₆	+5	0	0	-3	0	-2	0	0	-7	-12,1000
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0	0	0	-2	0	-3	0	0	0	3,2058
	Fe ₃ (OH) ₈	+8	0	-1	-2	0	0	0	0	-8	20,2220
	Fe ₂ O ₃ (Hematite)	+6	0	0	-2	0	0	0	0	-3	-1,4180
	Fe ₂ O ₃ (Maghemite)	+6	0	0	-2	0	0	0	0	-3	6,3860
	FeOOH (Lepidocrocite)	+3	0	0	-1	0	0	0	0	-2	1,3710
	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄	+4	0	0	0	-3	-1	0	0	-4	8,7302
	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	+4	0	0	0	-3	0	-2	0	-2	9,1607
	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	+6	0	0	0	-4	-1	0	0	-6	15,4363
	CuSO ₄	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	2,9239
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0	0	0	0	-1	-1	0	0	-5	-2,6215
	Cu ₂ O	+2	0	0	0	-2	0	0	0	-1	-1,9031
	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	+3	0	0	0	-2	0	-1	0	-2	5,9399
	CuO	+2	0	0	0	-1	0	0	0	-1	7,6560
	Cu(OH) ₂	+2	0	0	0	-1	0	0	0	-2	8,6740
	Fe(OH) ₂	+2	0	-1	0	0	0	0	0	-2	13,9045
	FeO	+2	0	-1	0	0	0	0	0	-1	13,5318
	FeSO ₄	0	0	-1	0	0	-1	0	0	0	2,6565
	Fe ₃ O ₄	+8	0	-1	-2	0	0	0	0	-4	10,4724
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0	0	-1	0	0	-1	0	0	-7	-2,3490
	TOTH			1,04E-4	3,8E-4	2,0E-4	8,61E-3				



Anexo 2: Tabla con las densidades del agua en función de la temperatura, y expresión para calcular la densidad de la muestra. [41]

- *Tabla densidades del agua:*

Densidad del agua					
t°C	(g/cm ³)	t°C	(g/cm ³)	t°C	(g/cm ³)
16	0,9989	21	0,9980	26	0,9968
17	0,9988	22	0,9978	27	0,9965
18	0,9986	23	0,9975	28	0,9962
19	0,9984	24	0,9973	29	0,9959
20	0,9982	25	0,9970	30	0,9957

- *Calculo densidad de la muestra:*

$$P_L = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} * P_w$$

Donde “M₁” es la masa del picnómetro seco (en gramos), “M₂” es la masa del picnómetro y el agua desionizada (en gramos), “M₃” es la masa del picnómetro y el analito (en gramos), “P_w” es la densidad del líquido (en g cm⁻³) que depende de la temperatura y “P_L” es la densidad del analito (en g cm⁻³).

- *Picnómetro 25 cm³ utilizado con muestra.*





Anexo 3: Montaje de sistema de trabajo utilizado para el “Método de Gran”.





Anexo 4: Expresión para la ecuación de dilución para determinar volúmenes de muestra a preparar.

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

Donde “C₁” es la concentración inicial, “V₁” es el volumen inicial, “C₂” es la concentración final y “V₂” es el volumen final. Las unidades utilizadas deben ser las mismas.

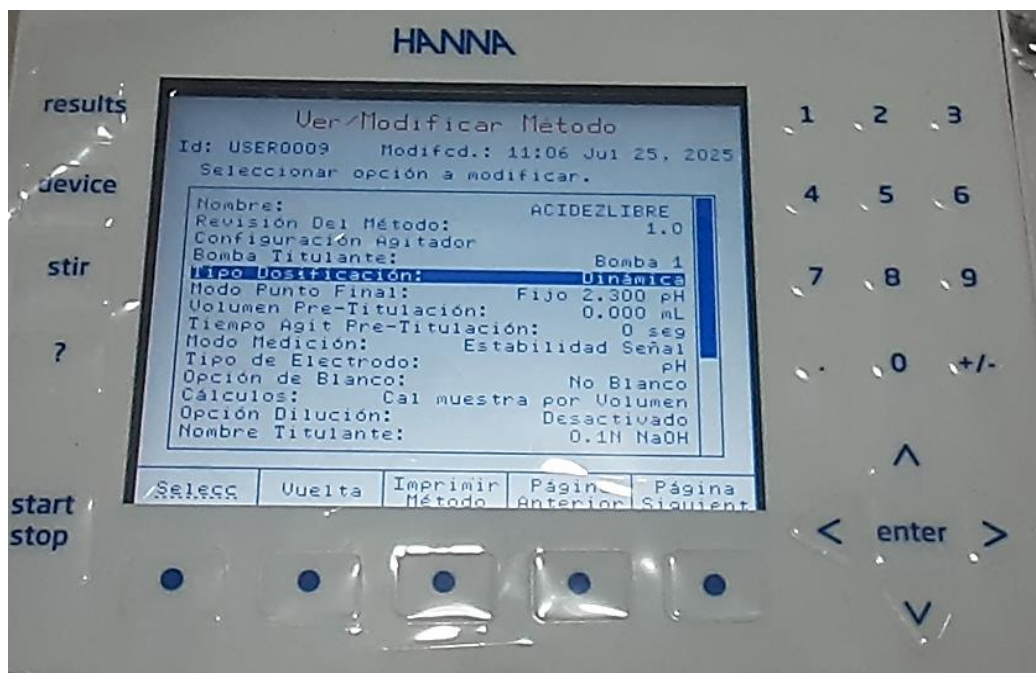
Anexo 5: Expresión para el cálculo de la acidez libre (AL) utilizando en el “Método de Gran”.

- *Cálculo de AL en con equipo Pasco:*

$$AL \text{ en } H_2SO_4 [g \cdot L^{-1}] = \frac{(4,9 * V_{NaOH \text{ del Gráfico}} - 200) * 1000}{\text{alícuota analito } [cm^3]}$$

Donde “V_{NaOH del Gráfico}” es el valor el volumen del punto equivalente “V_e” obtenido de la rectificación de los datos obtenidos al utilizar la función G. El valor 4,9 corresponde al peso equivalente (en g eq⁻¹) del NaOH multiplicado por su normalidad (en eq L⁻¹), mientras que el valor 200 proviene de los 20 g L⁻¹ de ácido sulfúrico adicionado en un volumen de 10 cm³ de alícuota.

Anexo 6: Menú principal para modificar el método de titulación en equipo *Hanna*.



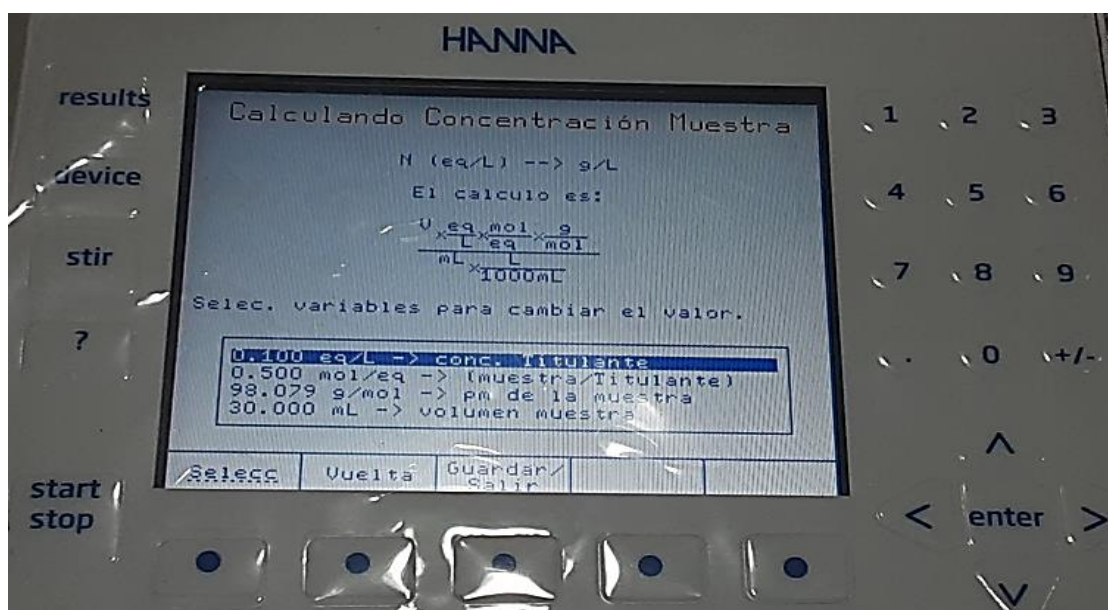


Anexo 7: Expresión para calcular la acidez libre (AL) en el equipo *Hanna*.

- *Cálculo de AL en equipo Hanna:*

$$\text{AL en [H}_2\text{SO}_4\text{] g} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{V_{\text{NaOH}} * N * \text{e. q H}_2\text{SO}_4 * \text{P. M(H}_2\text{SO}_4\text{)}}{\text{alícuota analito [cm}^3\text{]}}$$

Donde, “ V_{NaOH} ” es el volumen adicionado hasta en el punto final (en cm^3), “e.q. H_2SO_4 ” es el equivalente de peso molecular del ácido sulfúrico (en mol eq^{-1}), “ N ” es la normalidad de la base titulante de NaOH (en eq L^{-1}) y “ $\text{P.M(H}_2\text{SO}_4\text{)}$ ” es el peso molecular del ácido sulfúrico (en g mol^{-1}).



Anexo 8: Informe de resultados diluciones por medio de espectroscopía por absorción atómica (AA) aplicado en soluciones sintéticas.

- *Datos Generales.*

Título:	Determinación de Elementos por Absorción Atómica.
Laboratorio:	Análisis Químico y Absorción Atómica
Unidad:	Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales
N° de Reporte:	121A8D050925
Cantidad de muestras:	6
Solicitud de Análisis:	Cu y Fe
Fecha de recepción:	03-09-25
Equipo de Absorción Atómica:	Perkin PinAAcle 900F Flame
Software Analítico:	Winlab 32



- *Resultados de Cu y Fe en [g L⁻¹]*

Nº	Código	Cu (g/L)	Fe (g/L)
1	M1.1	---	2,17
2	M1.2	---	2,15
3	M2.1	1,26	---
4	M2.2	1,28	---
5	M3.1	1,26	2,74
6	M3.2	1,28	2,77

Anexo 9: Tabla con los resultados experimentales de pH y volumen añadido de titulante, en conjunto con los valores de la aplicación de la función de Gran (G).

- *Resultados solución A.*

pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}	pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}
1,52	0,00	0,0000	2,30	14,35	0,0719
1,53	1,40	0,0413	2,41	14,87	0,0578
1,54	2,40	0,0692	2,50	15,18	0,0480
1,56	3,57	0,0982	2,62	15,52	0,0372
1,59	4,52	0,1161	2,70	15,70	0,0313
1,63	5,65	0,1324	2,84	15,95	0,0231
1,70	7,28	0,1453	2,93	16,07	0,0189
1,80	9,82	0,1556	3,01	16,17	0,0158
1,85	10,50	0,1483	3,10	16,25	0,0129
1,90	11,20	0,1410	3,22	16,33	0,0098
1,96	11,90	0,1305	3,33	16,42	0,0077
2,00	12,25	0,1225	3,41	16,43	0,0064
2,06	12,75	0,1110	3,56	16,50	0,0045
2,13	13,25	0,0982	3,65	16,52	0,0037
2,21	13,88	0,0856	3,73	16,53	0,0031
2,23	13,98	0,0823	3,89	16,57	0,0021



▪ *Resultados solución B*

pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}	pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}
1,51	0,00	0,0000	2,30	16,22	0,0813
1,52	3,04	0,0917	2,32	16,30	0,0780
1,54	4,69	0,1352	2,40	16,64	0,0662
1,55	6,32	0,1781	2,53	17,14	0,0506
1,60	7,97	0,2002	2,60	17,37	0,0436
1,67	9,42	0,2014	2,71	17,62	0,0344
1,70	10,12	0,2019	2,83	17,95	0,0266
1,75	11,00	0,1957	2,90	18,10	0,0228
1,80	11,65	0,1847	3,01	18,34	0,0179
1,83	12,14	0,1795	3,10	18,55	0,0147
1,86	12,52	0,1728	3,21	18,95	0,0117
1,90	13,00	0,1637	3,27	19,45	0,0104
1,95	13,59	0,1524	3,38	19,80	0,0083
2,00	14,12	0,1412	3,49	20,00	0,0065
2,05	14,62	0,1303	3,63	20,12	0,0047
2,10	14,92	0,1185	3,72	20,17	0,0038
2,15	15,30	0,1083	3,80	20,22	0,0032
2,20	15,60	0,0985			

▪ *Resultados solución C*

pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}	pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}
1,36	0,00	0,0000	2,30	17,87	0,0896
1,37	3,10	0,1322	2,35	18,14	0,0810
1,39	5,12	0,2084	2,41	18,40	0,0716
1,40	7,17	0,2854	2,51	18,79	0,0581
1,50	9,20	0,2910	2,56	18,95	0,0522
1,52	9,47	0,2860	2,61	19,12	0,0469
1,55	9,97	0,2810	2,72	19,45	0,0371
1,61	10,95	0,2689	2,81	19,67	0,0305
1,65	11,65	0,2607	2,90	19,89	0,0250
1,70	12,37	0,2468	3,01	20,17	0,0197
1,80	13,64	0,2161	3,13	20,45	0,0152
1,85	14,30	0,2020	3,21	20,65	0,0127
1,90	14,87	0,1872	3,30	20,89	0,0105
1,95	15,40	0,1728	3,44	21,24	0,0077
2,00	15,85	0,1585	3,50	21,55	0,0068



2,05	16,30	0,1453	3,63	21,70	0,0051
2,11	16,70	0,1297	3,73	21,75	0,0041
2,20	17,40	0,1098	3,80	21,79	0,0035
2,28	17,80	0,0934			

▪ *Resultados solución D (Refino)*

pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}	pH	Gasto de NaOH [cm ³]	Vb*10 ^{-pH}
1,6	0,00	0,0000	2,6	12,58	0,0316
1,7	0,67	0,0133	2,7	13,00	0,0259
1,8	2,40	0,0380	2,8	13,50	0,0214
1,9	4,23	0,0533	2,9	13,98	0,0176
2,0	6,03	0,0603	3,0	14,53	0,0145
2,1	7,77	0,0617	3,1	14,70	0,0117
2,2	8,90	0,0562	3,2	15,10	0,0095
2,3	10,13	0,0508	3,3	15,47	0,0078
2,4	10,97	0,0437	3,4	15,90	0,0063
2,5	11,87	0,0375	3,5	16,28	0,0051

Anexo 10: Determinación del Factor de Hidratación “n” del Sulfato Férrico (III) hidratado.

Antes de realizar los procesos experimentales de neutralización, es importante determinar el factor de hidratación “n” correspondiente al reactivo sulfato férrico (III) hidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), el cual representa al número de moléculas de agua de cristalización unidas a cada molécula de compuesto. Esto implica que el factor “n” es fundamental para el control de la estequiometría del reactivo, por lo que un mal cálculo en el peso molecular del reactivo puede llevar a errores significativos en la preparación de las muestras al definir concentraciones específicas, logrando una dosificación incorrecta del reactivo lo que perjudica el tratamiento.

Sin embargo, este valor se puede calcular a partir de los resultados experimentales obtenidos por AA. A continuación, se explicará el orden de los cálculos realizados:

- Primero se procede a determinar la masa de hierro en la solución (específicamente el Fe(III)). Los resultados de las muestras M1.1 y M1.2 correspondientes a 2,15 y 2,17 g L⁻¹ de concentración de hierro en la solución final diluida medida por AA, la cual está compuesta exclusivamente del reactivo de interés para evitar interferencias. Se asume un valor promedio entre ambas de 2,16 g L⁻¹, en un volumen de solución de 0,2 L, luego la masa de hierro (m_{Fe}) es solución es:



$$m_{Fe} = 2,16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} * 0,2 \text{ L} = 0,432 \text{ g}$$

- ii. Se procede a determinar la cantidad de moles totales de iones Fe(III), a partir de la masa de hierro en solución calculada en el punto i) anterior y el peso molecular del elemento hierro (n_{Fe}):

$$n_{Fe} = \frac{0,432 \text{ g}}{55,845 \text{ g/mol}} = 0,00774 \text{ moles}$$

- iii. Luego, se calcula la cantidad de moles del hierro en el reactivo ($n_{reactivo}$), a partir del cálculo realizado en el punto ii). Se considera que el reactivo tiene 2 átomos de hierro:

$$n_{reactivo} = \frac{n_{Fe}}{2} = 0,00387 \text{ moles}$$

- iv. Se determina el peso molecular real del reactivo (PM_{real}), a partir de la cantidad de reactivo utilizado para formular la solución sintética y los moles de hierro en el reactivo obtenidos en el punto iii) anterior:

$$PM_{real} = \frac{m_{reactivo}}{n_{reactivo}} = 565,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

- v. Por último, se obtiene el factor de hidratación "n", a partir del peso molecular del reactivo, el valor real y del producto, y del agua:

$$n = \frac{PM_{real} - PM_{producto}}{PM_{agua}} = \frac{(565,17 - 399,87) \text{ g/mol}}{18,015 \text{ g/mol}} = 9,18$$

- *Error del Balance Iónico (E_{BI}) en muestras Diluidas por AA.*

Para estandarizar la fiabilidad de los resultados obtenidos en AA, se utilizó el error de balance iónico (E_{BI}) que es un error relativo. La dilución empleada a la solución B (promedio entre M1.1 y M1.2), contiene una concentración de hierro de $2,16 \text{ g L}^{-1}$ y una concentración de sulfatos de $5,267 \text{ g L}^{-1}$. Primero debe realizar la conversión de g L^{-1} a meq L^{-1} , según lo expresado:

$$C [\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}] = \frac{C_{exp}}{e.q = \left(\frac{PM}{z}\right)}$$

Donde "PM" es el peso molecular (en mg mol^{-1}), "z" es la carga iónica, " C_{exp} " es la concentración de la especie iónica (en mg L^{-1}), "e. q" peso equivalente de la especie iónica (en mg (meq)^{-1}) y "C" es la concentración del ion en unidades de meq L^{-1} , la cual se utiliza para la fórmula de E_{BI} .



- Para el catión Fe(III) .

$$C_{\text{Fe}(+3)} = \frac{2160 [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]}{\frac{55,85}{3} [\text{mg} \cdot \text{meq}^{-1}]} = 116 [\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}]$$

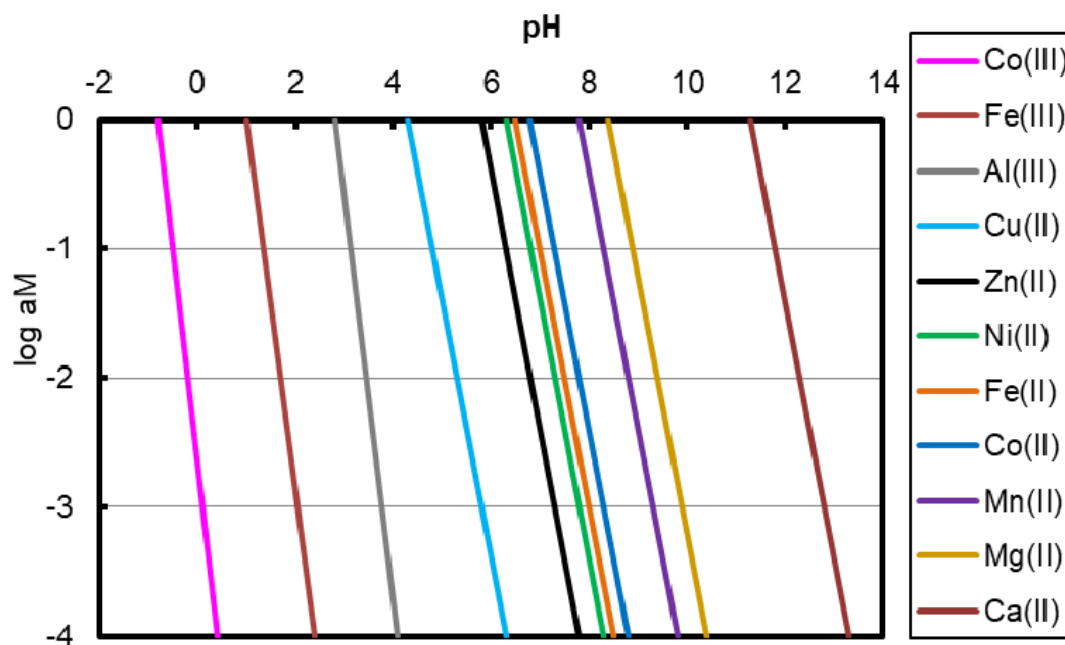
- Para el anión SO_4^{2-} (sulfato)

$$C_{\text{sulfato}} = \frac{5267 [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]}{\frac{96,06}{2} [\text{mg} \cdot \text{meq}^{-1}]} = 109,66 [\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}]$$

Luego, mediante la fórmula de error relativo porcentual, se puede estimar el E_{BI} :

$$E_{\text{BI}} = \frac{(\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}) [\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}]}{(\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}) [\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}]} * 100 = \frac{(116 - 109,66)}{(116 + 109,66)} * 100 = 2,81\%$$

Anexo 11: Precipitación de hidróxidos de metales base en función del pH. [53]



Anexo 12: Reacciones complementarias a la base de datos “phreeqc.dat” en bloque SOLUTION_SPECIES.



ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.

SOLUTION_SPECIES

Sodio

Na+ = Na+

-gamma 4.08 0.082

-Vm 2.28 -4.38 -4.1 -0.586 0.09 4 0.3 52 -3.33e-3 0.45

1.0000 Na+ + 1.0000 H2O = NaOH + 1.0000 H+

-Vm 2.2338 -2.3287 6.6683 -2.6826 -0.03

log_k -14.751

-analytic 5.6335134E+2 8.5075889E-2 -3.4107692E+4 -2.0591983E+2

1.8192231E+6

1.0000 Na+ + 1.0000 SO4-2 = NaSO4-

-gamma 5.5 0.01

-log_k 0.6

-delta_h -14.4 #kJ

-analytic 255.903 0.10057 0 -1.11138e2 -8.5983e5 #

mirabilite/thenardite solubilities, 0 - 200 oC

-Vm 1.99 -10.78 21.88 -12.7 1.601 5 32.38 501 1.565e-2

0.2325

2.0000 Na+ + 1.0000 SO4-2 = Na2SO4

-gamma 0.0 8.85e-2

-log_k -2.37

-analytic 15.432 -5.75e-3 -4796

-Vm 9.405 -15.5 25 8.4 0.25

Sulfatos

SO4-2 = SO4-2

-gamma 5.0 -0.04

-Vm 5.36 10.69 33.566 -15.03 4.2582 25 0.341 153.8 1.089e-2 0.9224

1.0000 H+ + 1.0000 SO4-2 = HSO4- #sit,1ln1,core10.dat

-gamma 4.0 0.05

-log_k 1.9791

-delta_h 20.5016 #kJ/mol

-analytic 4.9619E+1 3.0368E-2 -1.1558E+3 -2.1335E+1 -1.8051E+1

-Vm 8.2 9.2590 2.1108 -3.1618 1.1748 0 -0.3 15 0 1

1.0000 SO4-2 + 2.0000 H+ = H2SO4

-Vm 12.8818 0.0 2.34999 0.0 0.824655

log_k -1.021

-analytic -70.8270 -0.016051565 2307.423904 27.01738273

0.003637888 0.0

1.0000 SO4-2 + 1.0000 H+ + 0.5 O2 = HSO5-

-gamma 4.0 0.05

log_k -17.2865

-delta_H 140.038 kJ/mol

deltafH -185.38 kcal/mol

-analytic 5.9944e1 3.0904e-2 -7.7494e3 -2.4420e1 -1.2094e2

-Vm 8.9391 14.043 0.2349 -3.3594 0.86110

Iones Férrico

1.0000 Fe+3 + 1.0000 SO4-2 = FeSO4+

-Vm 7.06E-1-12



ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.

```
-gamma 4 0.02
# -log_k 4.25
-analytic 1.8947489E+3 3.0036436E-1 -1.0560445E+5 -6.8489226E+2
6.1031625E+6
# -delta_h 16.359 #kJ/mol

1.0000 Fe+3 + 2.0000 SO4-2 = Fe(SO4)2-
-gamma 4 0.05
# -log_k 5.376
-analytic 4.0291814E+3 5.3540316E-1 -2.226999E+5 -1.4393549E+3
1.1119911E+7
# -delta_h 4.6 #kcal

2.0000 Fe+3 + 3.0000 SO4-2 = Fe2(SO4)3
-gamma 5 0.2
# -log_k 8.021
-analytic 1921.485004 0.300363 -107955.890282 -693.139763
6103134.593758

1.0000 Fe+3 + 1.0000 H+ + 1.0000 SO4-2 = FeHSO4+2
-gamma 5 0.1
# -log_k 2.481
-analytic 2.0724123E+3 3.0036436E-1 -1.1466764E+5 -7.4503679E+2
6.1031625E+6

1.0000 Fe+3 + 2.0000 SO4-2 + 1.0000 H+ = FeH(SO4)2
-gamma 6 0.2
# -log_k 7.487
-analytic 3310.346828 0.518579 -188530.754329 -1190.614315
10752446.526331

1.0000 Fe+3 + 1.0000 H2O = FeOH+2 + 1.0000 H+
-Vm -1.1562 -10.6009 9.9077 -2.3407 1.4382
-gamma 5 0.1
# -log_k -2.191
-analytic 1.8256462E+2 2.847794E-2 -1.0694178E+4 -6.554223E+1
4.2687442E+5
# -delta_h 10.4 #kcal

1.0000 Fe+3 + 2.0000 H2O = Fe(OH)2+ + 2.0000 H+
-Vm -3.7118 -16.8408 12.3595 -2.0827 0.7191
-gamma 4.0 0.1
-analytic 6.8643E+0 0E+0 -3.7371E+3 0E+0 0E+0
# -log_k -5.67
# -delta_h 17.1 #kcal

1.0000 Fe+3 + 3.0000 H2O = Fe(OH)3 + 3.0000 H+
-Vm 2.7401 -1.0905 6.1776 -2.7338 -0.03
-gamma 5.0 0.2
# -log_k -12.56
-analytic 5.61865E+0 0E+0 -5.41996E+3 0.0 0.0
# -delta_h 24.8 #kcal

1.0000 Fe+3 + 4.0000 H2O = Fe(OH)4- + 4.0000 H+
-Vm 2.3837 -1.9602 6.5182 -2.6979 1.4662
-gamma 5.4 0.05
# -log_k -21.604
```



ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.

```
-analytic -3.5412607E+2 -3.3996778E-2 1.7227305E+4 1.2318592E+2
-1.7723618E+6
# -delta_h 31.9 #kcal

2.0000 Fe+3 + 2.0000 H2O = Fe2(OH)2+4 + 2.0000 H+
-gamma 5.5 0.1
# -log_k -2.95
-analytic 6.94556E+0 0E+0 -2.95036E+3 0E+0 0E+0

3.0000 Fe+3 + 4.0000 H2O = Fe3(OH)4+5 + 4.0000 H+
-gamma 6.0 0.1
-log_k -6.288
-delta_h 14.3 #kcal/mol

1.0000 Fe+3 + 1.0000 H2O = FeO+ + 2.0000 H+
-Vm -3.7118 -16.8408 12.3595 -2.0827 0.7191
-gamma 4.0 0.1
# -log_k -5.483
-analytic 2.4453846E+2 3.9811737E-2 -1.3316784E+4 -8.8610321E+1
1.8080691E+5

1.0000 Fe+3 + 2.0000 H2O = FeO2- + 4.0000 H+
-Vm 2.3837 -1.9602 6.5182 -2.6979 1.4662
-gamma 4.0 0.05
# -log_k -18.196
-analytic -73.94495025 0.278382074 2.18902968 0.157916998
0.100003003 -0.000311384

1.0000 Fe+3 + 2.0000 H2O = HFeO2 + 3.0000 H+
-Vm 2.7401 -1.0905 6.1776 -2.7338 -0.03
-gamma 4.5 0.2
# -log_k -14.302
-analytic 3.2853624E+2 5.0357866E-2 -1.914403E+4 -1.1889951E+2
5.0314113E+4

HCO3- + 1.0000 Fe+3 = FeCO3+ + 1.0000 H+
-gamma 5.0 0.1
# -log_k -0.6088
-analytic 1.7100E+002 8.0413E-002 -4.3217E+002 -7.8449E+001 -
6.7948E+000

1.0000 Fe+3 + HCO3- + 1.0000 H2O = FeCO3OH + 2.0000 H+
-gamma 5.5 0.05
-log_k -9.9697

##### Iones Ferrosos #####
1.0000 Fe+2 + 2.000 H2O = Fe(OH)2 + 2 H+
log_k -20.494
delta_h 119.62 kJ
-gamma 0.0 0.0

1.0000 H+ + 1.0000 Fe+2 + 0.25 O2 = 1.0000 Fe+3 + 0.5 H2O
-gamma 9.0 0.05
# log_k 8.4899
# -delta_H -97.209 kJ/mol
# deltafH -11.85 kcal/mol
-analytic -1.7808e1 -1.1753e-2 4.7609e3 5.5866 7.4295e1
```



```
-Vm -2.4256 -13.6961 11.1141 -2.2127 2.58120

##### Iones Cúpricos #####
1.0000 Cu+2 + 0.5 H2O = 1.0000 Cu+ + 1.0000 H+ + 0.25 O2
  -gamma 4.0 0.05
#   log_k -18.7704
#   -delta_H 145.877 kJ/mol
#   deltafH 17.132 kcal/mol
#   -analytic 3.7909e1 1.3731e-2 -8.1506e3 -1.3508e1 -1.2719e2
#   -Vm 0.807 -5.804 8.0165 -2.5390 0.40460
```

Anexo 13: Definición de fases minerales y propiedades termodinámicas en bloque PHASES para las soluciones sintéticas.

PHASES

Goethite

```
FeOOH + 3.0000 H+ = 1.0000 Fe+3 + 2.0000 H2O
#   -log_k -1.0
#   -delta_h -14.48 #kcal
#   -Vm 20.82
#   -log_k 0.5345 #llnl.dat
#   -delta_h -61.9291 #kJ/mol
#   -analytic -6.0331E+1 -1.0847E-2 4.7759E+3 1.9429E+1 8.1122E+1
```

Ferrihydrite

```
Fe(OH)3 + 3.0000 H+ = 1.0000 Fe+3 + 3.0000 H2O
#   -log_k 3.191
#   -delta_h -73.374 #kJ
#   -log_k 4.891 #minteq.dat
```

Ferrihydrite (ppt)

```
Fe(OH)3 + 3.0000 H+ = 1.0000 Fe+3 + 3.0000 H2O
#   -log_k 1.0 #3.191
#   -delta_h -73.374 #kJ
#   -log_k 4.891 #minteq.dat
```

Fe(OH)3

```
Fe(OH)3 + 3.0000 H+ = 1.0000 Fe+3 + 3.0000 H2O
#   -log_k 5.6556 #llnl.dat
#   -delta_h -84.0824 #kJ/mol
#   -analytic -1.3316E+2 -3.1284E-2 7.9753E+3 4.9052E+1 1.2449E+2
#   -Vm 34.36 # thermo.com.V8.R6+.ttdat
```

Schwert(1.00)

```
FeO(OH)0.75(SO4)0.125 + 2.7500 H+ = 1.0000 Fe+3 + 0.1250 SO4-2 + 1.750
H2O
#   -log_k 1.2 # Majzlan and others (2004, GCA 68:1049-1059), log K =
9.6 / 8
#   -log_k 8
```

Schwert(1.00) (ppt) #VALOR ESTIMADO

```
FeO(OH)0.75(SO4)0.125 + 2.7500 H+ = 1.0000 Fe+3 + 0.1250 SO4-2 + 1.750
H2O
```



ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.

```
-log_k 4.0 #1.2

H-Jarosite
Fe3(H3O)(SO4)2(OH)6 + 5.0000 H+ = 3.0000 Fe+3 + 2.0000 SO4-2 + 7.0000
H2O
# -log_k -5.139
# -analytic -4.2611012E+3 -6.8268925E-1 2.3808567E+5 1.5398731E+3
-1.327649E+7
# log_k -12.1
# delta_h -230.748 kJ

H-Jarosite(ppt) #VALOR ESTIMADO
Fe3(H3O)(SO4)2(OH)6 + 5.0000 H+ = 3.0000 Fe+3 + 2.0000 SO4-2 + 7.0000
H2O
# -log_k 1.0 #-5.139
# -analytic -4.2611012E+3 -6.8268925E-1 2.3808567E+5 1.5398731E+3
-1.327649E+7
# log_k -12.1
# delta_h -230.748 kJ

Fe2(SO4)3
Fe2(SO4)3 = 2 Fe+3 + 3 SO4-2
# log_k 3.2058
# -delta_H -250.806 kJ/mol
# deltafH -2577.16 kJ/mol
# -analytic -5.8649e2 -2.3718e-1 2.2736e4 2.3601e2 3.5495e2
# -Vm 130.77 # thermo.com.V8.R6+.tdat

Fe3(OH)8
Fe3(OH)8 + 8 H+ = 2 Fe+3 + Fe+2 + 8 H2O
log_k 20.222
delta_h -0 kJ

Hematite
Fe2O3 + 6 H+ = 2 Fe+3 + 3 H2O
log_k -1.418
delta_h -128.987 kJ

Maghemite
Fe2O3 + 6 H+ = 2 Fe+3 + 3 H2O
log_k 6.386
delta_h -0 kJ

Lepidocrocite
FeOOH + 3 H+ = Fe+3 + 2 H2O
log_k 1.371
delta_h -0 kJ

Antlerite
Cu3(SO4)(OH)4 + 4 H+ = SO4-2 + 3 Cu+2 + 4 H2O
log_k 8.7302
# -delta_H 0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Antlerite

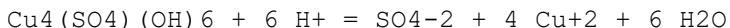
Azurite
Cu3(CO3)2(OH)2 + 4 H+ = 2 H2O + 2 HCO3- + 3 Cu+2
# log_k 9.1607
```



ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.

```
#      -delta_H -122.298 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Azurite
      -analytic -4.4042e+2 -1.1934e-1 1.8053e+4 1.7158e+2 2.8182e+2
```

Brochantite

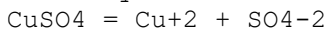


```
#      log_k 15.4363
#      -delta_H -163.158 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
```

Brochantite

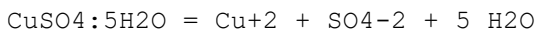
```
-analytic -2.3609e+2 -3.9046e-2 1.597e+4 8.4701e+1 2.7127e+2
```

Chalcocyanite



```
#      log_k 2.9239
#      -delta_H -72.5128 kJ/mol
#      deltafH -771.4 kJ/mol
      -analytic 5.8173 -1.6933e-2 2.0097e3 -1.8583 3.4126e1
      -Vm 40.88 # thermo.com.V8.R6+.tdat
```

Chalcanthite

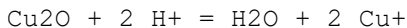


```
#      log_k -2.6215
#      -delta_H 6.57556 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
```

Chalcanthite

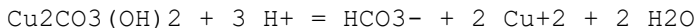
```
-analytic -1.1262e+2 -1.5544e-2 3.6176e+3 4.142e+1 6.1471e+1
```

Cuprite



```
#      log_k -1.9031
#      -delta_H 28.355 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Cuprite
      -analytic -8.624e+1 -1.1445e-2 1.7851e+3 3.3041e+1 2.788e+1
```

Malachite

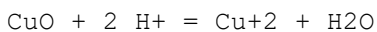


```
#      log_k 5.9399
#      -delta_H -76.2827 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
```

Malachite

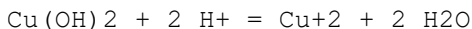
```
-analytic -2.7189e+2 -6.9454e-2 1.1451e+4 1.0511e+2 1.7877e+2
      -Vm 54.86
```

Tenorite



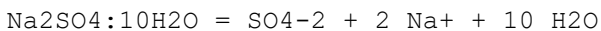
```
#      log_k 7.656
#      -delta_H -64.5047 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Tenorite
      -analytic -8.9899e+1 -1.8886e-2 6.0346e+3 3.3517e+1 9.4191e+1
```

Cu(OH)2



```
      log_k 8.674
      delta_h -56.42 kJ
```

Mirabilite

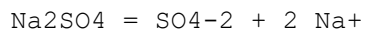


```
#      log_k -1.1398
#      -delta_H 79.4128 kJ/mol
      -analytic -2.1877e2 -3.6692e-3 5.9214e3 8.0361e1 1.0063e2
      -Vm 219.80 # thermo.com.V8.R6+.tdat
```



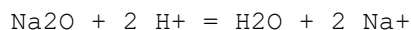
ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.

Thenardite



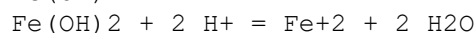
```
# log_k -0.3091
# -delta_H -2.33394 kJ/mol
# -analytic -2.1202e2 -7.1613e-2 5.1083e3 8.7244e1 7.9773e1
# -Vm 53.33 # Marion+05
```

Na2O



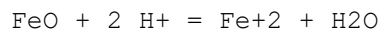
```
# log_k 67.4269
# -delta_H -351.636 kJ/mol
# deltafH -99.14 kcal/mol
# -analytic -6.3585e1 -8.4695e-3 2.0923e4 2.5601e1 3.2651e2
# -Vm 25
```

Fe(OH)2



```
# log_k 13.9045
# -delta_H -95.4089 kJ/mol
# deltafH -568.525 kJ/mol
# -analytic -8.6666e1 -1.8440e-2 7.5723e3 3.2597e1 1.1818e2
# -Vm 26.43 # thermo.com.V8.R6+.tdat
```

FeO



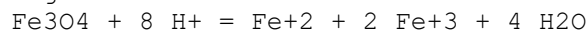
```
# log_k 13.5318
# -delta_H -106.052 kJ/mol
# deltafH -65.02 kcal/mol
# -analytic -7.8750e1 -1.8268e-2 7.6852e3 2.9074e1 1.1994e2
# -Vm 12
```

FeSO4



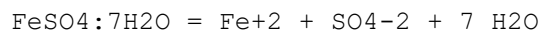
```
# log_k 2.6565
# -delta_H -73.0878 kJ/mol
# deltafH -928.771 kJ/mol
# -analytic -2.0794e2 -7.6891e-2 7.8705e3 8.3685e1 1.2287e2
# -Vm 41.58 # thermo.com.V8.R6+.tdat
```

Magnetite



```
# log_k 10.4724
# -delta_H -216.597 kJ/mol
# deltafH -267.25 kcal/mol
# -analytic -3.0510e2 -7.9919e-2 1.8709e4 1.1178e2 2.9203e2
# -Vm 44.524
```

Melanterite



```
# log_k -2.3490
# -delta_H 11.7509 kJ/mol
# deltafH -3014.48 kJ/mol
# -analytic -2.6230e2 -7.2469e-2 6.5854e3 1.0484e2 1.0284e2
# -Vm 146.48 # Marion+08
```



Anexo 14: Comando USER_GRAPH utilizado para graficar la curva de titulación en la simulación.

```
USER_GRAPH 3
-headings PHREEQC
-chart_title "Estimación de la Acidez Libre en Solución C"
-axis_titles "NaOH Adicionado (cm3)", "pH"
-axis_scale x_axis 0 auto auto # volume
-axis_scale y_axis 1.5 auto auto # pH scale
-initial_solutions true
-start
-plot_tsv_file Test_G_0.3N.tsv
10 VT=SOLN_VOL*1000
11 add_vol = VT-100.18
12 pH = -LA("H+")
#20 plot_xy add_vol, pH, y_axis = 1, symbol = None, color = Blue
21 plot_xy add_vol, pH, color = Blue, symbol = XCross, symbol_size = 6
-end
```

Anexo 15: Bloque EQUILIBRIUM_PHASES con las fases minerales participantes en solución de Refino.

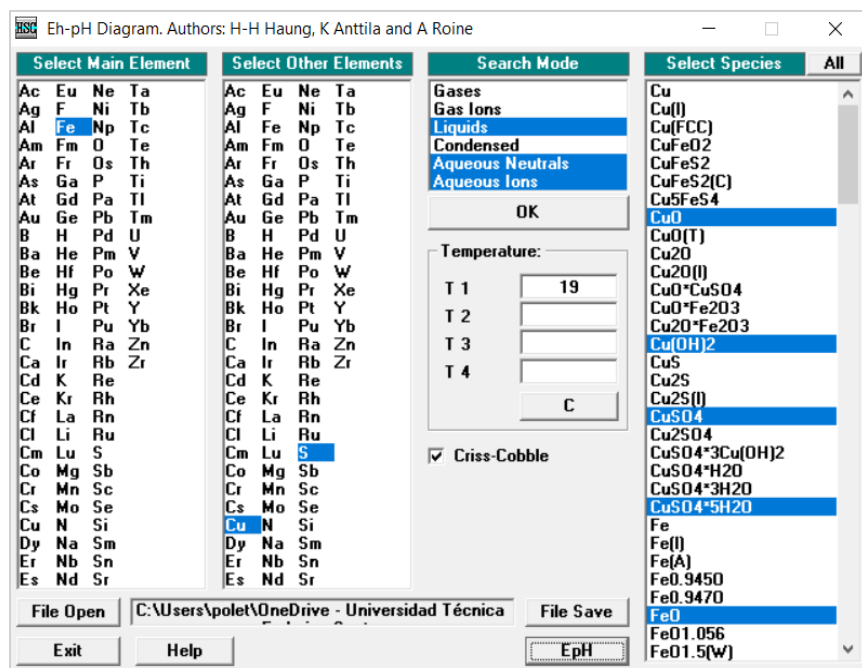
```
EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) -3.5 1.0
#Goethite 0.0 0.0 #*
#Goethite(ppt) 0.0 0.0 #*
#Ferrihydrite 0.0 0.0 #*
#Ferrihydrite(ppt) 0.0 0.0 #*
Fe(OH)3 0.0 0.0 #*
Fe(OH)3(ppt) 0.0 0.0 #*
Schwert(1.00) 0.0 0.0 #*
Schwert(1.00)(ppt) 0.0 0.0 #*
H-Jarosite 0.0 0.0 #*
H-Jarosite(ppt) 0.0 0.0 #*
Fe2(SO4)3 0.0 0.0
Fe3(OH)8 0.0 0.0
#Hematite 0.0 0.0 #*
#Maghemite 0.0 0.0 #*
#Lepidocrocite 0.0 0.0 #*
Antlerite 0.0 0.0 #*
Azurite 0.0 0.0
Brochantite 0.0 0.0 #*
Chalcocyanite 0.0 0.0
Chalcanthite 0.0 0.0
Cuprite 0.0 0.0 #*
Malachite 0.0 0.0 #*
Tenorite 0.0 0.0 #*
Cu(OH)2 0.0 0.0 #*
Mirabilite 0.0 0.0
Thenardite 0.0 0.0
Na2O 0.0 0.0
Bornite 0.0 0.0
Chalcopyrite 0.0 0.0
Fe(OH)2 0.0 0.0
FeO 0.0 0.0
FeSO4 0.0 0.0
Magnetite 0.0 0.0 #*
Melanterite 0.0 0.0
Pyrite 0.0 0.0
Pyrrhotite 0.0 0.0
Troilite 0.0 0.0
Gypsum 0.0 0.0
Anhydrite 0.0 0.0
Epsomite 0.0 0.0
Hexahydrite 0.0 0.0
Kieserite 0.0 0.0
Brucite 0.0 0.0
Gibbsite 0.0 0.0
Boehmite 0.0 0.0
Al(OH)3(a) 0.0 0.0
Chalcedony 0.0 0.0
Pyrite 0.0 0.0
Quartz 0.0 0.0
SiO2(a) 0.0 0.0
```

Anexo 16: Ventana de inicio del programa computación HSC Chemistry V6.

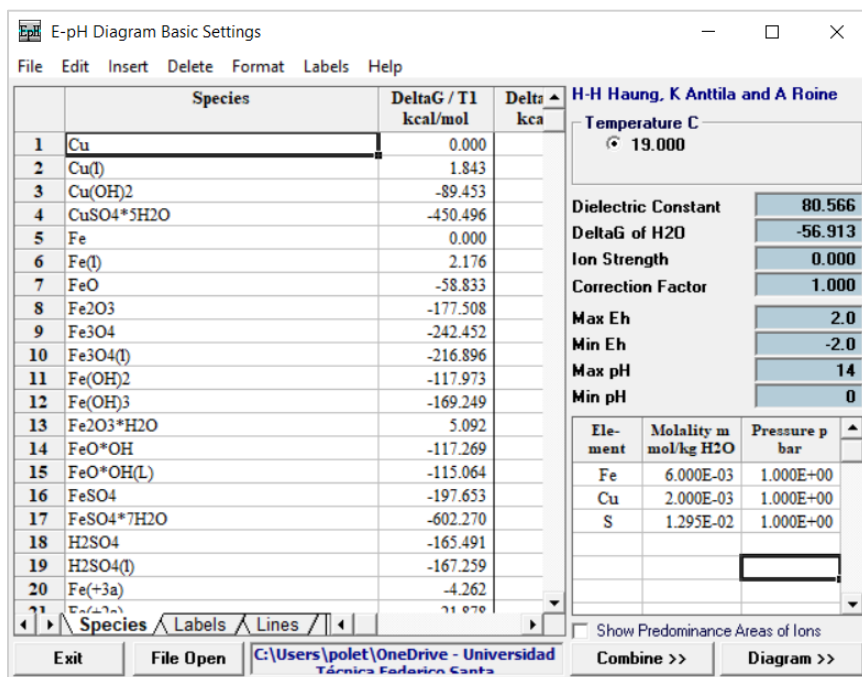
- Menú de selección de especies químicas principales y fases minerales utilizados en el Diagrama Ep-pH.



ESTIMACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE EN AGUAS ÁCIDAS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE UN SENSOR VIRTUAL.



- Menú de opciones básicas esenciales para el diagrama Eh-pH.



Anexo 17: Informe de resultados diluciones por medio de espectroscopía por absorción atómica (AA) aplicada a la solución D (Refino).

- *Datos Generales 1:*



Título:	Determinación de Elementos por Absorción Atómica.
Laboratorio:	Análisis Químico y Absorción Atómica
Unidad:	Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales
N° de Reporte:	112A45D180825
Cantidad de muestras:	3
Solicitud de Análisis:	Cu, Fe, Mg, Na y Ca
Fecha de recepción:	11-08-25
Equipo de Absorción Atómica:	Perkin PinAAcle 900F Flame
Software Analítico:	Winlab 32

- *Resultados de Cu, Fe, Mg, Na y Ca en [g L⁻¹]:*

N°	Código	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Na (g/L)	Ca (g/L)
1	R.C.1	0,51	26,55	21,00	25,00	<0,001
2	R.C.2	0,52	27,70	20,00	95,00	0,009
3	R.C.3	0,55	28,70	22,00	105,00	0,010

- *Datos Generales 2:*

Título:	Determinación de Cloruros.
Laboratorio:	Procesos Acuáticos
Unidad:	Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales
N° de Reporte:	10A3D130825
Cantidad de muestras:	3
Fecha de recepción:	06-08-25
Medición:	Titulación por Potenciometría
Preparación de Muestras:	Se realizan diluciones, estandarización de AgNO ₃ y se corrobora valores con muestras patrón de 100 g L ⁻¹

- *Resultados de Cl⁻ en [g L⁻¹]:*

Muestras	Código	g/L Cl ⁻
1	R.C.1	33
2	R.C.2	155
3	R.C.3	156