

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA
MARÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AMBIENTAL**

SANTIAGO-CHILE



**DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE
SENSOR VIRTUAL PARA LA ESTIMACIÓN DE
VARIABLES CLAVE EN LA INDUSTRIA DEL
COBRE**

MIGUEL ESTEBAN VERA MAKUC

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

PROFESOR GUÍA: DANIEL NAVIA

PROFESOR CORREFERENTE: JESÚS CASAS

AGOSTO – 2025

“Material de referencia, su uso no involucra responsabilidad del autor o de la Institución”



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: Desarrollo de un prototipo de sensor virtual para la estimación de variables clave en la industria del cobre

Nombre del candidato(a): Miguel Esteban Vera Makuc

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Química

Campus: San Joaquín

Departamento: Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Daniel Andrés Navia López, 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**):

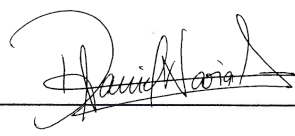
☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

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

4.- FIRMAS

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

Fecha: 19/01/2026

Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 19/01/2026

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.

RESUMEN

En el presente trabajo de memoria se estudió la implementación de un método planteado previamente para estimar la concentración de las especies iónicas presentes en un sistema binario de ácido sulfúrico y agua, correspondiente a una solución utilizada comúnmente como reactivo en procesos de lixiviación de óxidos de cobre, el método consiste en el ajuste de parámetros del modelo de interacción iónica de Pitzer, las ecuaciones de estado revisión de Helgenson – Kirkham – Flowers y la relación de Casteel – Amis, usando datos experimentales recopilados de actividad del agua, densidad y conductividad iónica, respectivamente, y utilizando como motor para los cálculos el *software* PHREEQC. El enfoque de este estudio fue el de incorporar el procedimiento utilizado en estudios previos, en el cual se utilizó el *software* PEST para la optimización y ajuste de los parámetros, en el lenguaje computacional Python, evaluando la robustez del método metaheurístico y no basado en gradientes de optimización por enjambre de partículas (PSO) y comprándolo con el método basado en gradientes de Levenberg – Marquadt incorporado en PEST. Luego de replicado el procedimiento del acople PHREEQC – PEST e implementado el procedimiento del acople PHREEQC – Python con PSO, se determinó que, por un lado, PEST es capaz de alcanzar consistentemente un buen ajuste y estimación de las propiedades experimentales utilizadas, pero su tiempo de cálculo es largo y es muy sensible a los valores iniciales y rangos de búsqueda para los parámetros, siendo susceptible a detenciones repentinas de la optimización. Por otro lado, el método PSO en Python entrega un mayor control para aspectos de la optimización, principalmente la capacidad de escoger un estimador-M más robusto, comparándose las funciones *Fair Loss* y *Redescending Error* con la suma de errores cuadráticos utilizada en PEST, y la capacidad de acotar más los rangos de búsqueda para los parámetros, permitiendo una búsqueda más eficiente, logrando resultados robustos. Finalmente, se concluyó que, si bien tanto los resultados obtenidos en estudios previos como en el presente trabajo de memoria logran estimar adecuadamente la especiación del sistema, debido a que las propiedades de las cuales se recopiló data experimental para realizar el ajuste no son propias de los compuestos que forman el sistema, la validación de los resultados se reduce puramente a comparación con valores bibliográficos, lo cual puede funcionar en sistemas simples como el estudiado, pero en sistemas complejos reales propios de la industria no sería posible realizar esta validación.

ABSTRACT

In the present undergraduate thesis work, the implementation of a previously raised method for the estimation of ionic speciation in a binary sulfuric acid and water system was studied. This system corresponds with a solution commonly used as a reagent in copper oxide's leaching processes. This method consists in the adjustment of parameters from the Pitzer ion interaction model, Helgenson – Kirkham – Flowers equations of state and the Casteel – Amis equations, using compiled experimental data for water activity, density and ionic conductivity, respectively, and using the software PHREEQC for calculations. The focus of this study was to incorporate the method used in previous studies, in which the PEST software was used for the optimization and adjustment of the parameters, in the Python computer language, evaluating the robustness of the metaheuristic and gradient-free method particle swarm optimization (PSO) and comparing it to the Levenberg – Marquadt method incorporated in PEST. After replicating the PHREEQC – PEST coupling procedure and implementing the procedure with PHREEQC – Python coupling, it was determined that, on one side, PEST is capable of consistently achieving good adjustments and selected chemical properties used for the estimations, but its computing time is long and is very sensitive to initial values and search ranges selected for the parameters, being susceptible to premature termination of the optimization. On the other side, the PSO method in Python provides broader control on optimization aspects, primarily the capacity to choose a more robust M-estimator, being the Fair Loss and Redescending Error functions compared with the sum of square error used in PEST, and the capacity to delimit the search ranges selected for parameters, resulting in a more efficient search and more robust results. Finally, it was concluded that, while both the results obtained in previous studies and in the present undergraduate thesis are capable of adequately estimating the ionic speciation of the system, due to the chemical properties for which experimental data was compiled to perform the optimization are not intrinsic to the compounds that constitute the system, the validation of the results is reduced purely to comparison with bibliographical references, which can work in simpler systems like the one studied, but in more complex industry-specific real systems this type of validation wouldn't be possible.

NOMENCLATURA

a_i	Actividad de una especie en solución i .	a_w	Actividad del agua.
$a_{1,i}$	Primer parámetro ecuación (46) para una especie iónica i .	$a_{2,i}$	Segundo parámetro ecuación (46) para una especie iónica i .
$a_{3,i}$	Tercer parámetro ecuación (46) para una especie iónica i .	$a_{4,i}$	Cuarto parámetro ecuación (46) para una especie iónica i .
$b_{1,i}$	Primer parámetro ecuación (45) para una especie iónica i .	$b_{2,i}$	Segundo parámetro ecuación (45) para una especie iónica i .
$b_{3,i}$	Tercer parámetro ecuación (45) para una especie iónica i .	$b_{4,i}$	Cuarto parámetro ecuación (45) para una especie iónica i .
B_{ij}	Primer parámetro ecuaciones (34), (35) y (36).	B'_{ij}	Primer parámetro ecuación (32).
B_{ij}^ϕ	Primer parámetro ecuación (46).	C_{ij}	Segundo parámetro ecuaciones (34), (35) y (36).
C_{ij}^ϕ	Cuarto parámetro de interacción de Pitzer.	I	Fuerza iónica de una solución.
K_A^0	Constante de equilibrio de una reacción.	m_i	Molalidad de una especie en solución i .
N_{sp}	Número de especies iónicas presentes en una solución.	PM_i	Peso molecular de una especie o compuesto i .
$TOT X_j$	Molalidad de un compuesto en solución j .	v_i	Coeficiente estequiométrico de una especie en solución i .
$\tilde{V}_i$	Volumen molar de una especie iónica i .	$\tilde{V}_i^0$	Volumen molar en dilución infinita de una especie iónica i .
z_i	Numero de carga de una especie iónica.	Z	Parámetro específico ecuaciones (12), (13) y (14).
α	Tercer parámetro ecuación (47).	α_1	Primer parámetro ecuación (5).
α_2	Segundo parámetro ecuación (5).	α_3	Tercer parámetro ecuación (5).
α_4	Cuarto parámetro ecuación (5).	α_A	Primera constante ecuaciones (34), (35) y (36).
α_B	Segunda constante ecuaciones (34), (35) y (36).	β	Cuarto parámetro ecuación (47).
$\beta_{ij}^{(0)}$	Primer parámetro de interacción de Pitzer.	$\beta_{ij}^{(1)}$	Segundo parámetro de interacción de Pitzer.
$\beta_{ij}^{(2)}$	Tercer parámetro de interacción de Pitzer.	γ_i	Coeficiente de actividad de una especie i . [—]
ζ_{ijk}	Sexto parámetro ecuaciones (29), (30) y (31). Octavo parámetro de interacción de Pitzer.	θ_{ij}	Quinto parámetro de interacción de Pitzer.
κ	Conductividad iónica.	κ_{max}	Conductividad iónica máxima. Primer parámetro ecuación (47).

λ_{ij}	Quinto parámetro ecuaciones (29), (30) y (31). Séptimo parámetro de interacción de Pitzer.	μ	Concentración. Segundo parámetro ecuación (47).
ρ	Densidad de una solución.	ρ_w	Densidad del agua.
ϕ	Coefficiente osmótico.	Φ_{ij}	Tercer parámetro ecuaciones (29), (30) y (31).
Φ'_{ij}	Tercer parámetro ecuación (32).	Φ^ϕ_{ij}	Tercer parámetro ecuación (44).
Ψ_{ijk}	Cuarto parámetro ecuaciones (29), (30) y (31). Sexto parámetro de interacción de Pitzer.	ω_i	Quinto parámetro ecuación (46) para una especie iónica i .

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN / ANTECEDENTES GENERALES / CONTEXTO	1
2.	ESTADO DEL ARTE	2
2.1.	Panorama general de la industria del cobre.	2
2.2.	Pilas de lixiviación y solución PLS.	5
2.3.	Obtención, manejo y análisis de PLS en hidrometalurgia.	6
3.	OBJETIVOS	7
3.1.	Objetivo general.	7
3.2.	Objetivo específico.	7
4.	MARCO TEÓRICO	7
4.1.	Soluciones químicas.	7
4.2.	Especies iónicas y modelamiento termodinámico.	8
4.3.	Sensores virtuales.	10
4.4.	Estudios previos.	10
4.5.	Métodos de optimización	14
4.5.1.	Levenberg – Marquadt.	14
4.5.2.	<i>Particle Swarm Optimization</i> (PSO).	15
5.	MATERIALES Y METODOLOGÍA	17
5.1.	Metodología.	17
5.1.1.	Etapa I.	17
5.1.2.	Etapa II.	17
5.1.3.	Etapa III.	18
5.2.	Diseño experimental.	18
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
6.1.	Acople PHREEQC – PEST.	25
6.2.	Acople PHREEQC – Python.	28
6.3.	Tiempo de cálculo.	48
6.4.	Comparación de resultados.	52
7.	CONCLUSIONES	56
8.	REFERENCIAS	58
9.	ANEXOS	62
9.1.	Anexo A: Descripción del sistema binario agua – ácido sulfúrico.	62

9.2.	Anexo B: Modelo de Pitzer.	63
9.3.	Anexo C: Ecuaciones de estado revisión de Helgenson-Kirkham-Flowers (EoS HKFmoRR).	65
9.4.	Anexo D: Relación de Casteel Amis.	65
9.5.	Anexo E: Fuentes de data experimental utilizada para el ajuste de parámetros del sistema.	66
9.6.	Anexo F: Gráficas de resultados obtenidos en estudios previos.	68
9.7.	Anexo G: Resultados obtenidos en la Etapa I (Acople PHREEQC – PEST).	70
9.8.	Anexo H: Indicadores de los resultados obtenidos en la Etapa II (Acople PHREEQC – Python).	80
9.9.	Anexo I: Parámetros obtenidos para las simulaciones seleccionadas de la Etapa II.	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ubicación de los distintos minerales de cobre en el subsuelo.	3
Figura 2: Líneas de extracción de cobre dependiendo del tipo de mineral	3
Figura 3: Diagrama de una pila de lixiviación.	5
Figura 4: Diagrama de flujo del proceso de optimización acople PHREEQC – PEST.	21
Figura 5: Diagrama de flujo del proceso de optimización acople PHREEQC – PSO en Python.	21
Figura 6: Diagrama de dispersión para la actividad del agua, utilizando los parámetros obtenidos en estudios previos.	23
Figura 7: Diagrama de dispersión para la densidad, utilizando los parámetros obtenidos en estudios previos.	24
Figura 8: Diagrama de dispersión para la conductividad iónica, usando los parámetros obtenidos en estudios previos.	24
Figura 9: Especiación 1 y 2 obtenida con el acople PHREEQC - PEST.	27
Figura 10: Valor de la función objetivo (eje y) en función al error estandarizado (exe x) de las tres formas de función objetivo evaluadas.	30
Figura 11: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación FL – V.I. Ac – $sd3$ – $ep2$	34
Figura 12: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación RE – V.I. Ac – $sd4$ – $ep2$	34
Figura 13: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación SSE – V.I. B – $sd1$ – $ep2$	35
Figura 14: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación SSE – V.I. A – $sd2$ – $ep1$	36
Figura 15: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación FL – V.I. B – $sd3$ – $ep1$	36
Figura 16: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación SSE – V.I. Ac – $sd2$ – $ep1$	37
Figura 17: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación RE – V.I. Ac – $sd4$ – $ep3$	37
Figura 18: Estimación de ρ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de ρ (derecha) para la simulación RE – V.I. Ac – $sd1$ – $ep3$	40
Figura 19: Estimación de ρ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de ρ (derecha) para la simulación FL – V.I. Ac – $sd1$ – $ep1$	40
Figura 20: Estimación de la especiación en el rango estudiado para las simulaciones SSE – V.I. Ac – $sd1$ – $ep1$ (izquierda) y SSE – V.I. Ac – $sd1$ – $ep3$ (derecha).	42
Figura 21: Estimación de la especiación en el rango estudiado para las simulaciones RE – V.I. Ac – $sd3$ – $ep2$ (izquierda) y FL – V.I. Ac – $sd1$ – $ep1$ (derecha).	42
Figura 22: Estimación de la especiación en el rango estudiado para las simulaciones FL – V.I. Ac – $sd3$ – $ep1$ (izquierda) y FL – V.I. Ac – $sd4$ – $ep1$ (derecha).	43
Figura 23: Estimación de la especiación en el rango estudiado para la simulación SSE – V.I. Ac – $sd3$ – $ep1$	44

Figura 24: Estimación de κ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de κ (derecha) para SIM 2 utilizando RE – V.I. B– <i>sd1 – ep1</i>	46
Figura 25: Estimación de κ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de κ (derecha) para SIM 2 utilizando FL – V.I. B– <i>sd3 – ep1</i>	46
Figura 26: Estimación de la actividad del agua obtenida en estudios previos.	68
Figura 27: Estimación de la especiación obtenida en estudios previos.	68
Figura 28: Estimación de la densidad obtenida en estudios previos.	69
Figura 29: Estimación de la conductividad iónica obtenida en estudios previos.....	69
Figura 30: Estimación de la actividad del agua en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la actividad del agua (derecha) para las simulaciones 1, 3, 5 y 7.....	70
Figura 31: Estimación de la actividad del agua en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la actividad del agua (derecha) para las simulaciones 2, 4, 6 y 8.....	71
Figura 32: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 1 y 5.	72
Figura 33: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 2 y 6.	73
Figura 34: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 3 y 7.	74
Figura 35: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 4 y 8.	75
Figura 36: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 1 y 3.	76
Figura 37: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 2 y 4.	77
Figura 38: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 5 y 7.	78
Figura 39: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 6 y 8.	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Parámetros de interacción de Pitzer.	9
Tabla 2: Parámetros de Pitzer obtenidos en estudios previos.	12
Tabla 3: Parámetros para la relación de Casteel - Amis obtenidos en estudios previos.	12
Tabla 4: Parámetros para las ecuaciones de estado EoSmoHKF.	13
Tabla 5: Valores iniciales propuestos para la optimización del modelo de Pitzer.	19
Tabla 6: Valores iniciales propuestos para la optimización de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR.....	19
Tabla 7: Valores iniciales propuestos para la optimización de la relación de Casteel - Amis.	19
Tabla 8: Diseño experimental propuesto para la evaluación de la sensibilidad a los valores iniciales de cada optimización.	20
Tabla 9: Indicadores de ajuste para los parámetros obtenidos en estudios previos.....	23

Tabla 10: Indicadores del ajuste de la actividad del agua con los parámetros de Pitzer obtenidos en la Etapa I.....	25
Tabla 11: Indicadores del ajuste de la densidad con los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR obtenidos en la Etapa I.	26
Tabla 12: Indicadores para el ajuste de la conductividad iónica con los parámetros de la relación de Casteel – Amis obtenidos en la Etapa I.	26
Tabla 13: Tiempos de cálculo obtenidos en la Etapa I.....	48
Tabla 14: Tiempos de cálculo τ_1 obtenidos en la Etapa II, para todas las simulaciones realizadas.	49
Tabla 15: Tiempos de cálculo τ_2 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas.	49
Tabla 16: Tiempos de cálculo τ_2 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas, considerando solo el rango y valores acotados.....	50
Tabla 17: Tiempos de cálculo τ_4 obtenidos en la Etapa II para todas las optimizaciones realizadas con V.I. A.	50
Tabla 18: Tiempos de calculo τ_4 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas con V.I. B.....	50
Tabla 19: Tiempos de calculo τ_5 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas con V.I. A.	50
Tabla 20: Tiempos de calculo τ_5 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas con V.I. B.....	50
Tabla 21: Data experimental utilizada para el ajuste de parámetros.	66
Tabla 22: Desglose de datos experimentales para la actividad del agua.	67
Tabla 23: Desglose de datos experimentales para la densidad.....	67
Tabla 24: Desglose de datos experimentales para la conductividad iónica.....	67
Tabla 25: Parámetros de Pitzer obtenidos para las simulaciones 1, 3, 5 y 7.....	70
Tabla 26: Parámetros de Pitzer obtenidos para las simulaciones 2, 4, 6 y 8.....	71
Tabla 27: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 1 y 5.	72
Tabla 28: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 2 y 6.	73
Tabla 29: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 3 y 7.	74
Tabla 30: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 4 y 8.	75
Tabla 31: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 1 y 3.....	76
Tabla 32: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 2 y 4.....	77
Tabla 33: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 5 y 7.....	78
Tabla 34: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 6 y 8.....	79
Tabla 35: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. A y SSE.	80
Tabla 36: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. B y SSE.	81

Tabla 37: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. Ac y SSE.	81
Tabla 38: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. A y FL.	82
Tabla 39: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. B y FL.	82
Tabla 40: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. Ac y FL.	83
Tabla 41: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. A y RE.	83
Tabla 42: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. B y RE.	84
Tabla 43: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. Ac y RE.	84
Tabla 44: Indicadores para los ajustes de parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR.	85
Tabla 45: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 1 utilizando FL.	86
Tabla 46: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 2 utilizando FL.	86
Tabla 47: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 3 utilizando FL.	87
Tabla 48: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 1 utilizando RE.	87
Tabla 49: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 2 utilizando RE.	88
Tabla 50: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel - Amis para SIM 3 utilizando RE.	88
Tabla 51: Parámetros de Pitzer obtenidos en la Etapa II.	89
Tabla 52: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR obtenidos en la Etapa II.	89
Tabla 53: Parámetros para la relación de Casteel – Amis obtenidos en la Etapa II.	90

1. INTRODUCCIÓN / ANTECEDENTES GENERALES / CONTEXTO

El cobre es un metal de alto valor en la sociedad actual, debido a que posee propiedades como material que le brindan aplicaciones en diversas áreas. Actualmente Chile es el mayor productor de cobre de mina, lo cual se refiere tanto al cobre refinado en forma de cátodos SX/EW (*Solvent Extraction / Electro Winning*) como al concentrado de cobre, con una producción de 5.250 kilotoneladas métricas finas (ktmf) en el primer trimestre del año 2024, seguido por la República Democrática del Congo con 2.711 ktmf y Perú con 2.646 ktmf (Comisión Chilena del Cobre, 2024).

Como todo proceso industrial, la producción de cobre requiere de un constante control del avance de los procesos involucrados en la extracción de este metal, los cuales se detallan en la sección 2.1 del presente trabajo de memoria. Un adecuado control y supervisión brindan a los trabajadores responsables del proceso un panorama claro de la eficiencia y estado de avance de los procesos. Los métodos para lograr esta tarea pueden variar en su naturaleza, pero siempre deben ser desarrollados en base a la fenomenología de cada proceso, y deben tener una base teórica clara y una aplicación robusta, la cual debe ser validada adecuadamente en función a, idealmente, resultados empíricos.

Para comprender los procesos involucrados en la producción de cobre de mina se deben identificar las tres principales formas en las que este metal se encuentra presente en la materia, y la ubicación dentro del proceso extractivo completo (figura 2) en la que se ubica cada forma. En primer lugar, el cobre se encuentra naturalmente en forma de mineral, el cual se define como un sólido inorgánico con estructura molecular altamente ordenada y homogénea que ocurre producto de procesos geológicos (Klein & Dutrow, 2007). Los minerales son extraídos de yacimientos y llevados a faena y reducidos a un tamaño manejable en un proceso conocido como chancado (Codelco Educa, n.d.), en donde en base a su composición molecular se siguen distintas líneas para la extracción del metal contenido dentro de estos. Independiente del tipo de mineral, para extraer el metal este debe ser expuesto a un reactivo que disuelve el mineral en una solución acuosa, ya sea en los procesos de flotación, biolixiviación o lixiviación. Al realizar esto, el cobre pasará a estar en forma de ion, el cual es un átomo o molécula cargado eléctricamente debido a la recepción o cesión de electrones (Zumdahl & Zumdahl, 2013). De esta manera, se logra aislar el cobre elemental y separarlo de los compuestos no metálicos que

lo acompañan en el mineral. Finalmente, el cobre metálico, producto final de la industria, es aquel compuesto puramente de átomos de cobre, unidos entre sí por enlaces metálicos.

En base a un modelo propuesto por estudios previos, en donde se utilizó el *software* PHREEQC para simular un sistema binario de ácido sulfúrico y agua, solución comúnmente utilizada para la extracción de ciertos tipos de minerales de cobre, estimando la formación de compuestos o especies iónicas utilizando parámetros de modelos termodinámicos obtenidos mediante optimización empleando el *software* PEST. El objetivo del presente trabajo de memoria es integrar el procedimiento utilizando PHREEQC acoplado con el lenguaje computacional Python para realizar la optimización y obtener los parámetros que describen el sistema.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Panorama general de la industria del cobre.

Existen tres principales tipos de minerales de cobre que son extraídos de la corteza terrestre actualmente en Chile para la obtención de cobre refinado: Minerales oxidados u óxidos, minerales sulfurados primarios o sulfuros primarios, y minerales sulfurados secundarios o sulfuros secundarios. Como se indica en la figura 1, la distribución de los tipos de minerales en la tierra cambia conforme se excave mas profundamente. En los yacimientos, luego de una primera capa de tierra estéril (es decir, sin una presencia considerable de minerales de cobre) se encuentra una capa donde se encuentran depositados los minerales oxidados, seguida por dos capas en donde se encuentran depositados los sulfuros secundarios y los sulfuros primarios, respectivamente. Como su nombre lo indica, los minerales oxidados de cobre contienen este metal unido a átomos de oxígeno, y son formados principalmente en depósitos poco profundos en presencia de aguas subterráneas y compuestos como el dióxido de carbono. Los sulfuros primarios y secundarios, como su nombre lo indica también, contienen al cobre unido a átomos de azufre, y al formarse en capas mas subterráneas, suelen contener en su estructura molecular otros metales como lo son el hierro, la plata, el oro o el zinc. (Samans, 1949)



Figura 1: Ubicación de los distintos minerales de cobre en el subsuelo.

Dependiendo del tipo de mineral extraído, se utilizan distintos métodos para la obtención del cobre. En la figura 2 se muestra un diagrama con los tres métodos utilizados actualmente:

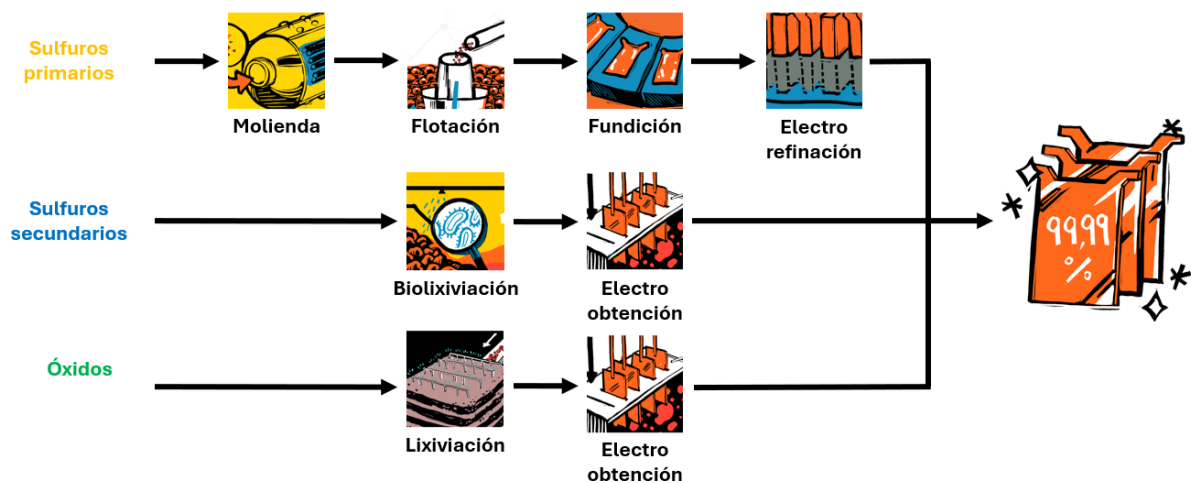


Figura 2: Líneas de extracción de cobre dependiendo del tipo de mineral. (Codelco Educa, n.d.)

En una primera instancia los yacimientos de cobre deben ser localizados. En Chile, el cobre es abundante en el norte del país. Luego, el mineral debe ser extraído y reducido a un tamaño manejable en el proceso conocido como chancado, en donde se utilizan equipos llamados

chancadores los cuales cumplen esta función, y procesan los minerales extraídos hasta alcanzar un tamaño de aproximadamente media pulgada de diámetro. Dependiendo del mineral se siguen tres líneas distintas (Codelco Educa, n.d.):

- I. Óxidos: Para los minerales oxidados se emplea un método llamado Lixiviación, el cual consiste en extraer el cobre contenido en la roca mediante la adición de un reactivo lixivante, consumiendo la roca y formando una solución acuosa, la cual es recuperada para posteriormente obtenerse el cobre en un proceso llamado electro obtención, el cual consiste en recuperar el cobre mediante la empleación de una celda electrolítica, con un ánodo (polo positivo) y un cátodo (polo negativo) sumergidos en la solución. Mediante una corriente eléctrica, el cobre se deposita en el cátodo de la celda, obteniéndose los llamados cátodos SX/EW de 99,99% de pureza.
- II. Sulfuros Primarios: Para este tipo de minerales se sigue una línea de Pirometalurgia, la cual consiste en una posterior disminución del tamaño de partícula de 0,18 mm en el proceso conocido como molienda. Posteriormente, el mineral finamente molido es concentrado en el proceso de Flotación, en donde el mineral es mezclado con agua y reactivos específicos, y se inyectan burbujas de oxígeno para obtener el concentrado de cobre en la superficie del agua. Posteriormente el concentrado se funde, etapa que entrega el nombre a la pirometalurgia, y se refina mediante un proceso llamado electrorrefinación, en donde mediante el uso de una celda eléctrica con un ánodo y un cátodo, se emplea una corriente eléctrica y se separan las impurezas del cobre, el cual se acumula en el cátodo de la celda, llegando a un 99,99% de pureza. En esta etapa también se recuperan otros elementos que quedan contenidos en el ánodo, lo que se conoce como barro anódico.
- III. Sulfuros secundarios: Este tipo de mineral es procesado mediante un método conocido como Biolixiviación el cual, de forma similar a la lixiviación, consume la roca previamente chancada para obtener una solución de sulfato de cobre, pero empleando bacterias especializadas que consumen los minerales y los transforman mediante procesos metabólicos asociados al potencial redox necesario para la obtención del cobre en forma de Cu^{+2} en fase acuosa dentro de una solución química. Esta se convierte en cátodos de la misma forma que los óxidos.

2.2. Pilas de lixiviación y solución PLS.

Para el procesamiento de óxidos de cobre, el proceso de lixiviación puede ser empleado de distintas maneras. Comúnmente en Chile, la lixiviación se lleva a cabo en las llamadas pilas de lixiviación (figura 3). Una pila de lixiviación consiste en una estructura tridimensional en donde el mineral previamente chancado es ubicado. Dentro de la estructura se encuentran instalados sistemas de riego, los cuales consisten en aspersores que rocían el mineral con el reactivo lixivante de forma periódica. Al hacer esto, todos los fenómenos físicoquímicos entre el mineral y el reactivo ocurren directamente en la superficie del mineral: La adsorción del reactivo en el mineral, las reacciones que remueven el cobre metálico de su estructura molecular en el mineral, y la difusión hacia la solución resultante, la cual contiene iones tanto de interés (los que contienen cobre) como iones con elementos no metálicos, los cuales son considerados como impurezas. Esta solución resultante escurre y es recuperada por separado, utilizando una membrana impermeable ubicada en ángulo, la cual se coloca en la base de la pila. Cabe destacar que el avance del proceso es lento, y la solución resultante varía en concentración. (Codelco Educa, 2019)

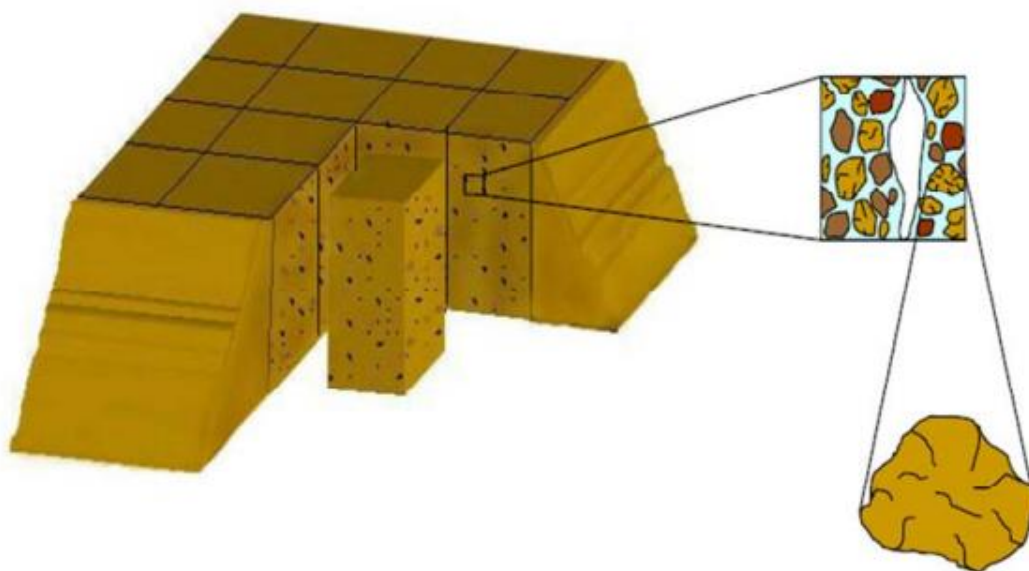


Figura 3: Diagrama de una pila de lixiviación. (Guiachetti Torres, 2011)

En las líneas de hidrometalurgia utilizadas para el procesamiento de óxidos de cobre, el resultado de someter el mineral previamente chancado al proceso de lixiviación es la

denominada Solución de Lixiviación Cargada (a veces llamada también Solución de Licor Cargada) o PLS por sus siglas en inglés (*Pregnant Leaching Solution* o *Pregnant Liquor Solution*). Dentro de esta solución es donde se encuentra contenido el metal en la forma de iones o especies iónicas, por lo que es el compuesto de interés en el proceso de lixiviación.

2.3. Obtención, manejo y análisis de PLS en hidrometalurgia.

La solución PLS es de suma importancia debido a que es el producto del proceso de lixiviación. Conocer el contenido de esta es crucial para el análisis y control de las pilas de lixiviación y electro obtención. Se considera como PLS cualquier solución resultante de la interacción entre el reactivo de lixiviación y el mineral. Esta puede producirse en cualquier punto tridimensional dentro de la estructura de la misma pila, en la cual el avance de las reacciones entre reactivo y mineral varía debido a diversos factores como tiempo de contacto, temperatura o humedad, por lo que se aprecian distintos tipos de soluciones PLS. En general, se dividen las soluciones en dos tipos: Soluciones fuertes con una concentración entre 30 – 50 g/L de cobre en solución, y soluciones débiles con contenido menor a 10 g/L de cobre en solución. Las soluciones fuertes son aptas para ser enviadas al proceso de electro obtención directamente, mientras que soluciones con concentraciones menores a 30 g/L son purificadas mediante la extracción por solventes. (Codelco Educa, n.d.)

La extracción por solventes (SX), también conocida como intercambio iónico líquido, consiste en la remoción de especies iónicas de una solución utilizando una segunda solución (compuesta por un reactivo extractante y un diluyente) de la cual su solvente es inmisible con el solvente de la primera solución. Este proceso es altamente específico, y la solución extractante a utilizar varía en función de la especie iónica que quiera ser removida. La SX puede emplearse de modo que se retiren los iones de interés hacia la segunda solución o a la inversa, retirándose iones no deseados desde la primera solución para purificarla. (Codelco Educa, n.d.)

Actualmente, para conocer el estado de avance de los procesos extractivos hidrometalúrgicos y la concentración de especies iónicas en la PLS, se emplean ensayos fisicoquímicos realizados a muestras tomadas de la solución de sulfato de cobre. Esto requiere de personal capacitado tanto para tomar la muestra como para realizar los ensayos correspondientes, además de que la escala de la industria hace que las muestras deban ser transportadas hacia el laboratorio para su análisis, lo cual puede ser una distancia considerable. Por ejemplo, en la faena Franke perteneciente al

Grupo Minero las Cenizas, una sola pila de lixiviación tiene un área de 1100 m por 320 m (Grupo Minero Las Cenizas, n.d.). Estas características hacen que conocer el estado de avance del proceso de lixiviación de esta manera sea costoso e imposible de realizarse en tiempo real.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general.

Desarrollar e implementar una estrategia de optimización eficiente para la determinación de la especiación de un sistema binario, basada en un modelo termodinámico.

3.2. Objetivo específico.

- I. Analizar la eficiencia de la estrategia de optimización aplicada en estudios previos.
- II. Integrar la metodología utilizada en estudios previos en un lenguaje de programación de alto nivel que permita manejar el modelo termodinámico aplicado en un mismo entorno.
- III. Comparar los resultados de la integración propuesta y la metodología aplicada en estudios previos.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Soluciones químicas.

En química, una solución es la mezcla de dos o mas compuestos, en donde se deben cumplir tres condiciones: En primer lugar, debe haber un solo componente que actúe como solvente, el cual actúa como medio en donde interactúan los demás compuestos presentes en la solución, los cuales se conocen como solutos. En segundo lugar, la mezcla debe ser homogénea a nivel molecular, es decir, la proporción entre los compuestos debe ser igual en todos los lugares del volumen total de la solución. Por último, el solvente y el soluto no deben reaccionar entre sí, lo cual es la otra opción al momento de mezclar dos componentes. Cuando el solvente en cuestión es el agua (H_2O) la solución se denomina solución acuosa.

Cuando un soluto se encuentra disuelto dentro de un solvente, este se separará en moléculas distintas a las del compuesto original, las cuales están cargadas eléctricamente y se conocen como iones. Este mecanismo ha sido descrito por las distintas teorías de ácido-base (Holguín Quiñones & Estrada Guerrero, 2009):

- I. Teoría de Ácido-Base de Arrhenius: Planteada por Svante August Arrhenius, químico sueco, en el año 1884. Define a los ácidos como compuestos que en agua se disocian produciendo protones (iones H^+), y a las bases como compuestos que en agua generan un ion hidróxido (OH^-) al disociarse.
- II. Teoría de Ácido-Base de Bronsted-Lowry: Planteada por el químico danés Johannes Nicolaus Bronsted y el químico inglés Tomas M. Lowry en 1920. Amplía la definición de ácido y base, y establece que los ácidos son compuestos que en solución (no solamente acuosa) entregan protones, y las bases las sustancias que reciben protones.
- III. Teoría de Ácido-Base de Lewis: El renombrado químico estadounidense Gilbert Newton Lewis postuló su propia teoría de ácido base el año 1923, definiendo a los ácidos como cualquier compuesto que recibe un par de electrones al estar en solución, y una base al compuesto que dona un par de electrones.

Todas estas teorías no son excluyentes entre sí, si no que se complementan, permitiendo describir el comportamiento de los compuestos iónicos en un mayor número de situaciones.

4.2. Especies iónicas y modelamiento termodinámico.

Cuando se habla de soluciones, como se mencionó anteriormente, los compuestos iniciales de la solución se separan (o disocian) en compuestos iónicos o especies iónicas distintas molecularmente al compuesto o especie inicial. Los iones particulares formados y la proporción en la que se forman estas especies iónicas se conoce como especiación.

Las especies iónicas se caracterizan por presentar una carga eléctrica, lo cual influye en su comportamiento y en la forma en la que interactúan entre sí, a diferencia de como interactuarían los compuestos iniciales fuera de solución. Esta disponibilidad para participar en reacciones químicas es representada por el coeficiente de actividad (γ), el cual es un factor de corrección que se aplica a la concentración de la especie para representar su actividad efectiva dentro de la solución. (Pitzer, 1973)

El modelo de interacción iónica de Pitzer (Pitzer, 1973) es un modelo semi empírico ampliamente utilizado para modelar soluciones químicas, especialmente en concentraciones elevadas y soluciones con múltiples solutos disueltos que presentan una variedad de interacciones. Este describe el coeficiente de actividad de cada especie presente (Anexo B),

diferenciando entre especies con carga positiva o cationes (ecuación (29)), carga negativa o aniones (ecuación (30)) y especies sin carga o neutras (ecuación (31)). Para calcular el valor del coeficiente de actividad, implementa coeficientes que representan la interacción entre dos o tres iones, que multiplican a las concentraciones molales (moles de soluto por kg de solvente) de los compuestos asociados a cada término. Estos coeficientes se detallan en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de interacción de Pitzer. (Pitzer, 1973) (Harvie et al., 1984)

Parámetro	Tipo de interacción	Significado
$\beta_{ij}^{(0)}$	Binario, catión-anión.	Interacción de corto alcance entre i y j , independiente de la fuerza iónica.
$\beta_{ij}^{(1)}$	Binario, catión-anión.	Interacción de corto alcance entre i y j , independiente de la fuerza iónica.
$\beta_{ij}^{(2)}$	Binario, catión-anión.	Interacción de corto alcance entre i y j , independiente de la fuerza iónica. Utilizado para soluciones concentradas.
C_{ij}^{ϕ}	Binario, catión-anión.	Representa la influencia de las interacciones entre i y j en el coeficiente osmótico (ϕ).
θ_{ij}	Binario, catión-catión o anión-anión.	Representa las interacciones indirectas que se generan entre i y j al haber muchas especies iónicas de la misma carga.
λ_{ij}	Binario, catión-neutro o anión-neutro.	Representa las interacciones no asociadas a la carga entre i y j que puedan tener las especies neutras con los iones (por ejemplo, puentes de hidrógeno)
Ψ_{ijk}	Ternario, catión-anión-catión o catión-anión-anión.	Representa la influencia que tiene una especie i iónica en la interacción entre otras dos especies j y k iónicas distintas.
ζ_{ijk}	Ternario, neutro junto con dos otras especies de cualquier tipo (neutro, catión o anión).	De la misma forma que λ , representa la participación de especies neutras con especies cargadas, pero de forma más amplia.

4.3. Sensores virtuales.

En las últimas dos décadas el concepto de Sensor Virtual o *Soft Sensor*, el cual se refiere a modelos matemáticos predictivos ajustados con los datos de mediciones experimentales realizadas rutinariamente en la industria. Estos sensores son llamados virtuales debido a que entregan información similar a la que entregaría un sensor físico o de *hardware*. La diferencia está en la generación de la medición de interés. Un sensor tradicional está diseñado para captar una señal o flujo, y traducirlo en una magnitud física, como lo pueden ser temperatura, corriente eléctrica, peso, etc., mientras que un sensor virtual estima una magnitud de la cual no se está recibiendo información asociada directamente a dicha magnitud, si no que se calcula mediante un modelo matemático. Técnicamente, para desarrollar un sensor virtual de todas maneras se necesitarían sensores físicos, pero la importancia radica en la necesidad de medir eficientemente magnitudes para las cuales no hay disponibles sensores físicos.

Pueden reconocerse a modo general dos principales tipos de sensor virtual: *Model Driven Soft Sensors* (MDSS) y *Data-Driven Soft Sensors* (DDSS). Los MDSS describen el proceso en cuestión a partir de sus bases fenomenológicas y requieren de conocimiento experto en el funcionamiento del proceso, por lo cual se denominan comúnmente modelos de “caja blanca”, en contraste con los DDSS, los cuales se denominan modelos de “caja negra”. Los DDSS obtienen este nombre debido a que su funcionamiento se basa en el ajuste de datos experimentales para la obtención de parámetros de operación. Aun así, pueden ser desarrollados sensores que combinen elementos de ambos tipos. (Kadlec et al., 2009)

La principal utilidad de los sensores virtuales es poder estimar el valor de variables o parámetros difíciles de medir en función a parámetros o variables fáciles de medir. De esta manera, se pueden reducir los tiempos y los costos de procedimientos de control rutinarios empleados dentro de un sitio de actividades industriales, logrando automatizarlos y ayudando a los trabajadores encargados del control industrial a obtener una imagen general del avance de los procesos

4.4. Estudios previos.

Dentro de este marco, el año 2023 se lleva a cabo un estudio realizado el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales del campus Valparaíso de la Universidad Técnica Federico

Santa María, titulado “*Thermochemical and Ionic Speciation Modeling of the Aqueous Sulfuric Acid System Up to 6 Molal and 0–100 °C*” (Fuentes & Casas, 2023). En este estudio, se plantearon modelos matemáticos para describir la especiación de los iones en un sistema binario de ácido sulfúrico y agua, considerando las reacciones químicas de las ecuaciones (1), (2) y (3).



Considerando este sistema, los autores recopilaron un total de 1.299 mediciones experimentales de distintas fuentes (tabla 21 ubicada en el anexo E), a distintas condiciones de temperatura (T) y concentración de ácido sulfúrico ($TOT X_{H_2SO_4}$). Posteriormente, emplearon dos herramientas computacionales distintas: PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013) y PEST (Doherty, 2010) para la simulación del sistema, y obtención de parámetros termodinámicos mediante programación matemática, respectivamente. El funcionamiento de estas herramientas es explicado en la sección 5 del presente documento, mientras que el total de ecuaciones propuestas para el modelo de la solución se detalla en el Anexo A.

Para describir el sistema propuesto y la especiación dentro de este se utilizaron tres modelos matemáticos distintos: El modelo de Pitzer para interacción iónica (Pitzer, 1973), ecuaciones de estado revisión de Helgeson – Kirkham – Flowers o Eos HKFmoRR (Helgeson et al., 1981) y la relación de Casteel – Amis para conductividad iónica (Casteel & Amis, 1972). Los modelos se encuentran detallados en los anexos B, C y D. Cada modelo químico cuenta con parámetros de carácter empírico, que son propios de un sistema determinado. Se identifican los parámetros mediante programación matemática, minimizando una función objetivo que cuantifica la diferencia entre variables medidas y calculadas, relacionadas a cada modelo: La actividad del agua (Pitzer), densidad (EoS HKFmoRR) y conductividad iónica (Casteel – Amis).

Los datos experimentales de presión de vapor fueron convertidos a actividad del agua según la ecuación (4).

$$\ln a_w = \ln \left(\frac{p_w}{p_w^0} \right) + \frac{(B_w - V_w)(p_w - p_w^0)}{RT} \quad (4)$$

A partir de este procedimiento, se ajustaron los modelos obteniéndose los parámetros de interacción de pitzer P_i ($P_i = [\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}, C_{ij}^\phi, \theta_{ij}, \Psi_{ijk}, \lambda_{ni}, \zeta_{nij}]$) y los parámetros κ_{max} , μ , α y β de la ecuación (47) en el Anexo D, los cuales son característicos del sistema completo, y se describe su dependencia a la temperatura (T en Kelvin) mediante la expresión analítica indicada en la ecuación (5) que utiliza los parámetros adicionales a_0 , a_1 , a_2 y a_3 .

$$P_i(T) = \alpha_0 + \alpha_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + \alpha_2 \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) + \alpha_3 (T - 298,15) \quad (5)$$

Para los parámetros de interacción de Pitzer se consideraron los parámetros a_0 y a_2 , mientras que para los parámetros de la ecuación (47) se consideraron todos. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2: Parámetros de Pitzer obtenidos en estudios previos. (Fuentes & Casas, 2023)

Parámetro		α_0	α_3
$\beta_{ij}^{(0)}$	$\beta_{H^+ SO_4^{2-}}^{(0)}$	$5,65 \cdot 10^{-1}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{H^+ HSO_4^-}^{(0)}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,73 \cdot 10^{-4}$
$\beta_{ij}^{(1)}$	$\beta_{H^+ SO_4^{2-}}^{(1)}$	$-1,82 \cdot 10^{-1}$	$-8,27 \cdot 10^{-7}$
	$\beta_{H^+ HSO_4^-}^{(1)}$	$3,67 \cdot 10^{-1}$	$-2,15 \cdot 10^{-4}$
C_{ij}^ϕ	$C_{H^+ SO_4^{2-}}^\phi$	$2,48 \cdot 10^{-1}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$
	$C_{H^+ HSO_4^-}^\phi$	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$-6,55 \cdot 10^{-5}$
θ_{ij}	$\theta_{SO_4^{2-} HSO_4^-}$	$-7,10 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-4}$
Ψ_{ijk}	$\Psi_{H^+ SO_4^{2-} HSO_4^-}$	$-2,55 \cdot 10^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$
λ_{ni}	$\lambda_{H_2SO_4^0 H^+}$	$-3,96 \cdot 10^{-1}$	$7,57 \cdot 10^{-4}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 HSO_4^-}$	$-2,92 \cdot 10^{-1}$	$6,14 \cdot 10^{-5}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 H_2SO_4^0}$	$2,92 \cdot 10^{-1}$	$-1,26 \cdot 10^{-3}$
ζ_{nij}	$\zeta_{H_2SO_4^0 H^+ HSO_4^-}$	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$

Tabla 3: Parámetros para la relación de Casteel - Amis obtenidos en estudios previos. (Fuentes & Casas, 2023)

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$8,15 \cdot 10^2$	$5,08 \cdot 10^2$	$-6,84 \cdot 10^3$	$3,55 \cdot 10^1$
μ	$\frac{mol}{kg}$	4,30	$3,25 \cdot 10^3$	$4,92 \cdot 10^1$	$-1,14 \cdot 10^{-1}$
α	-	1,27	1,26	$-2,08 \cdot 10^{-1}$	$-5,68 \cdot 10^{-3}$
β	-	$-1,53 \cdot 10^{-4}$	$-2,03 \cdot 10^2$	$-9,16 \cdot 10^{-2}$	$-2,17 \cdot 10^{-3}$

El ajuste de parámetros para el modelo EoS HKFmoRR fue realizado para obtener los parámetros de las ecuaciones (45) y (46) del Anexo C que describen el volumen molar de una especie iónica. De esta forma, ajustó para obtener sets de parámetros ($a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $a_{3,i}$, $a_{4,i}$, $b_{1,i}$, $b_{2,i}$, $b_{3,i}$, $b_{4,i}$ y ω_i) para las especies iónicas bisulfato (HSO_4^-) y ácido sulfúrico neutro ($H_2SO_4^0$). Para la especie iónica sulfato (SO_4^{2-}) se utilizaron los valores especificados en la base de datos *pitzer.dat* de PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). Durante el proceso de optimización, se determinó mediante el uso del *software* PEST que ciertos parámetros no tenían influencia en los resultados, por lo que se consideraron como 0.

Tabla 4: Parámetros para las ecuaciones de estado EoSmoHKF. (Fuentes & Casas, 2023)

Parámetro	Especie		
	SO_4^{2-}	HSO_4^-	H_2SO_4
α_1	-7,77	8,60	$1,07 \cdot 10^1$
α_2	$4,32 \cdot 10^1$	-	-
α_3	$1,41 \cdot 10^2$	$-6,30 \cdot 10^{-1}$	-
α_4	$-4,25 \cdot 10^1$	$-2,47 \cdot 10^{-1}$	1,23
ω	3,79	$1,61 \cdot 10^1$	$2,48 \cdot 10^{-1}$
b_1	4,79	-	-
b_2	$2,65 \cdot 10^1$	-1,48	-
b_3	$-5,77 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	-
b_4	$4,50 \cdot 10^{-1}$	$5,52 \cdot 10^{-1}$	-

La función objetivo a minimizar fue construida como se muestra en la ecuación (6).

$$OF = \sum (M_i - E_i)^2 \quad (6)$$

Donde M_i es el valor modelado el cual se obtiene ajustando los distintos modelos en base a un set de parámetros $\Delta\theta$, de tal forma que se cumplen las igualdades de las ecuaciones (7) y (8).

$$M_i = y_{i,MOD} = f(x_i, \Delta\theta) \quad (7)$$

$$E_i = y_{i,EXP} \quad (8)$$

Donde x_i es un vector que contiene la temperatura y concentración inicial de ácido sulfúrico para un determinado término de la sumatoria de la ecuación (6), y es la propiedad con la cual se realiza el ajuste de parámetros para cada modelo (a_w , ρ o κ), y $\Delta\theta$ es un vector de parámetros, siendo utilizado un set distinto para cada optimización.

Por último, fue calculada la desviación estándar para cada propiedad medida y modelada por el acople entre PHREEQC y PEST utilizando los modelos de Pitzer, EoS HKFmoRR y Casteel - Amis, según la fórmula de la ecuación (9).

$$DESVEST (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left(1 - \frac{M_i}{E_i}\right)^2}{N - 1}} \quad (9)$$

4.5. Métodos de optimización

4.5.1. Levenberg – Marquadt.

El método de Levenverg – Marquadt (Levenberg, 1944) (Marquardt, 1963) es un algoritmo de optimización ampliamente utilizado para el ajuste de parámetros de modelos matemáticos no lineales. Es similar al método de Gauss – Newton, en el sentido de que actualiza los pasos del proceso iterativo en función a las derivadas parciales asociadas a las variables independientes x_i y el vector de parámetros θ que definen una función. El objetivo es la minimización de una función objetivo (OF), la cual tiene la siguiente forma, considerando que el resultado de la función a evaluar es $f(x_i, \theta) = y_{mod}$.

$$OF = \sum \left(y_{exp} - f(x_i, \theta) \right)^2 \quad (10)$$

Siendo y_{exp} los valores experimentales medidos para la propiedad que describa la función. Para el método de Gauss-Newton, la ecuación lineal a resolver sería la siguiente.

$$J^T J \Delta \theta = J^T r \quad (11)$$

Donde J es la matriz Jacobiana que contiene las derivadas parciales de la función, $\Delta \theta$ es el vector que de actualización de parámetros y r es el vector de residuos ($r = y_{obs} - f(\theta)$).

El método de Levenberg – Marquadt agrega el parámetro de amortiguamiento λ , el cual es un número entero, multiplicado por una matriz de identidad I , dentro de la ecuación lineal aplicada en cada iteración.

$$(J^T J + \lambda I) \Delta \theta = J^T r \quad (12)$$

De esta forma se obtiene un equilibrio entre el tiempo de convergencia y la estabilidad numérica del proceso iterativo.

Los métodos de Gauss – Newton y Levenberg – Marquadt pertenecen a la categoría de métodos basados en gradientes, ya que se utiliza información de la matriz jacobiana para encontrar los parámetros $\Delta\theta$ que minimizan la función objetivo. Debido al uso de derivadas, tanto el método de Levenberg – Marquadt y el método de Newton son métodos basados en gradientes. Finalmente, se agrega un peso a cada observación realizada, de la forma del valor ω_i , que pondera el valor de cada observación.

$$OF = \sum \left(\omega_i \left(y_{exp} - f(x_i, \theta) \right)^2 \right) \quad (13)$$

Este el método utilizado por el *software* PEST utilizado en los estudios previos mencionados anteriormente. Al utilizar un método basado en gradientes, mientras menos lineal sea el modelo matemático, más mínimos y máximos locales tiene la función objetivo, por lo que aumenta la probabilidad de que el resultado del ajuste de los parámetros no corresponda con el mejor resultado posible de obtener.

4.5.2. *Particle Swarm Optimization (PSO).*

El método de Optimización por Enjambre de Partículas o *Particle Swarm Optimization (PSO)* (Kennedy & Eberhart, 1995) es un método desarrollado en base al comportamiento de organismos biológicos con patrones de movimientos sociales colectivos, en donde se realiza un proceso iterativo para un conjunto de soluciones distintas o “partículas”, de las cuales cada una tiene una posición (x_i) y una velocidad (v_i) determinadas. A medida que transcurre el proceso, se actualizan tanto la mejor posición individual para cada partícula (p_i) y la mejor posición global encontrada entre todas las partículas (g). Para la actualización entre cada iteración se ocupan las siguientes ecuaciones, con la posición correspondiendo al valor de la solución.

$$v_i^{(t+1)} = \omega v_i^{(t)} + c_1 r_1 (p_i - x_i^{(t)}) + c_2 r_2 (g - x_i^{(t)}) \quad (14)$$

$$x_i^{(t+1)} = x_i^{(t)} + v_i^{(t+1)} \quad (15)$$

Donde c_1 o coeficiente cognitivo, pondera el peso que tienen las mejores posiciones encontradas por una partícula individual, mientras que c_2 o coeficiente social hace lo mismo, pero

relacionado a las mejores encontradas por el conjunto total de partículas evaluadas. Por otro lado, ω es una variable de inercia introducida en revisiones más recientes del método (Clerc & Kennedy, 2002), que determina que tanto se consideran los resultados obtenidos en la iteración anterior, influyendo en que tan grande será el cambio para los valores evaluados en la nueva iteración. Además, r_1 y r_2 son números entre 0 y 1 generados aleatoriamente en cada iteración. Finalmente, la función objetivo a minimizar puede variar, pudiéndose utilizar alguna variación de la ecuación (13), la cual debe ser integrada en la función de adecuación o *fitness function*, que debe ser definida para que entregue el error, y es la función en la que se evaluarán las partículas en cada iteración.

El principal beneficio de un método no basado en gradientes como esto es disminuir la probabilidad de que la optimización se estanque en zonas del rango entregado correspondientes a mínimos locales de la función objetivo, asegurándose de que se explore más uniformemente. Debido a que el método PSO explora un espacio determinado en función a múltiples soluciones independientes que aprenden de los resultados obtenidos tanto personal como globalmente, no es un método basado en gradientes, y se propone su uso debido a la alta no linealidad de los modelos utilizados para estimar la especiación del sistema estudiado, factor que afecta en la robustez y eficiencia computacional al utilizar métodos que si se basan en gradientes, como el método de Levenberg – Marquadt.

5. MATERIALES Y METODOLOGÍA

5.1. Metodología.

Previo a cualquier acción realizada en el presente trabajo de memoria, se realizaron dos procedimientos preliminares:

- Identificación de variables de *input* y *output* de la metodología planteada en estudios previos.
- Ordenamiento de los sets de datos experimentales obtenidos de la literatura (T y $TOT X_{H_2SO_4}$) con sus propiedades físicas correspondientes ($a_w exp$, ρexp , κexp).

5.1.1. Etapa I.

- Replicación del procedimiento empleado en los estudios previos (figura 4):
 - Escritura de los códigos en PHREEQC y PEST para la obtención de a_w , ρ , κ y m_i mediante empleo del *software* PHREEQC para cada set de datos.
 - Ajuste mediante *software* PEST para la obtención de los parámetros de interacción de Pitzer para cada set de datos.
 - Ajuste mediante *software* PEST para la obtención de los parámetros de ajuste del modelo EoS HKFmoRR.
 - Ajuste mediante *software* PEST para la obtención de los parámetros de la relación de Casteel-Amis.
- Cuantificación de la eficiencia computacional.

5.1.2. Etapa II.

- Establecimiento del acople entre PHREEQC y Python mediante IPhreeqMod DLL (*Direct Link Library*). (Parkhurst & Appelo, 2013)
- Aplicación del *software* de código abierto PhreeqPY (Müller, 2022), el cual permite utilizar herramientas de PHREEQC en Python, mediante la DLL mencionada.
- Escritura del código para la obtención de a_w , ρ , κ y m_i .
- Ajuste mediante las herramientas de optimización disponibles en Python, utilizándose la librería PySwarms (Miranda, 2018) para la obtención de los parámetros de interacción de Pitzer para cada set de datos.

- Ajuste mediante las herramientas de optimización en Python para la obtención de los parámetros de ajuste del modelo de EoS HKFmoRR y relación de Casteel-Amis.
- Cuantificación de la eficiencia computacional para cada herramienta de optimización empleada.

5.1.3. Etapa III.

- Comparación de la eficiencia computacional de la metodología planteada por los estudios previos y la metodología propuesta en este tema de memoria en base a, principalmente, los siguientes criterios:
 - Tiempo de cálculo.
 - Nivel de ajuste con los datos experimentales.

5.2. Diseño experimental.

Para evaluar la eficiencia computacional de los métodos aplicados en las etapas I y II, analizando la sensibilidad del modelo frente a los parámetros iniciales, se propone un diseño experimental factorial en donde se varían los valores iniciales para ingresar a los distintos métodos de optimización explicados en el apartado 4.5 del presente trabajo de memoria, con el objetivo de evaluar la sensibilidad ante estos y la capacidad de cada método de converger en una solución que permita estimar la especiación del sistema estudiado.

De esta forma se evalúan dos opciones para cada set de parámetros industriales, A y B, siendo A los valores más lejanos al orden de magnitud de los parámetros calculados en estudios previos, mientras que B son los parámetros cercanos al orden de magnitud de los parámetros calculados en los estudios previos. Además, los rangos aceptables para los valores fueron definidos también en función a los rangos en los que están los parámetros calculados en estudios previos: (Fuentes & Casas, 2023)

- Modelo de Pitzer: Rango -1 a 1. Para la Etapa I se utiliza el rango -10 a 10 para evitar obtener parámetros en los límites del rango.
- Ecuaciones de estado EoS HKFmoRR: -100 a 100.
- Relación de Casteel-Amis: -10000 a 10000.

Tabla 5: Valores iniciales propuestos para la optimización del modelo de Pitzer.

Parámetro	Valor Inicial A	Valor Inicial B
$\alpha_{0,i}$	0,05	0,09
$\alpha_{3,i}$	0,005	0,0005

Tabla 6: Valores iniciales propuestos para la optimización de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR.

Parámetro	Especie			
	HSO_4^-		H_2SO_4	
	Valor Inicial A	Valor Inicial B	Valor Inicial A	Valor Inicial B
α_1	0.09	5	0.09	5
α_3	0.09	5	-	-
α_4	0.0005	0.5	0.0005	0.5
ω	0.09	5	0.09	5
b_1	0.0005	0.5	-	-
b_2	0.09	5	-	-
b_4	0.0005	0.5	-	-

Debido a que la relación de Casteel-Amis no está integrada en PHREEQC, y los rangos que toman los valores son tan extensos, se utilizó como valores iniciales B los parámetros calculados en los estudios previos, mientras que para los valores iniciales A se utilizaron los expresados en la tabla 4, los cuales fueron elegidos arbitrariamente, con valores tanto superiores como inferiores a los de la opción B.

Tabla 7: Valores iniciales propuestos para la optimización de la relación de Casteel - Amis.

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$6,50 \cdot 10^2$	$-5,00 \cdot 10^3$	$-5,00 \cdot 10^3$	$4,00 \cdot 10^1$
μ	$\frac{mol}{kg}$	2,50	$2,50 \cdot 10^3$	$6,50 \cdot 10^1$	$-3,00 \cdot 10^{-1}$
α	-	0,50	2,50	$-5,00 \cdot 10^{-1}$	$-1,00 \cdot 10^{-3}$
β	-	$-5,00 \cdot 10^{-4}$	$-1,00 \cdot 10^2$	$-5,00 \cdot 10^{-2}$	$-5,00 \cdot 10^{-3}$

Con estos valores iniciales, se ejecutarán 8 simulaciones cambiando los valores iniciales (V.I.) por los sets de valores A o B.

La optimización fue realizada con las 8 configuraciones estipuladas en la tabla 8. Se aplicaron como criterio de detención para las optimizaciones del modelo de Pitzer y las EoS HKFmoRR el ser necesario una diferencia entre el valor de las funciones objetivos entre iteraciones menor a $1 \cdot 10^{-4}$ por 30 iteraciones, mientras que para la relación de Casteel-Amis se aplicó un criterio

más exigente debido a los resultados desfavorables obtenidos con el primero. Al utilizar el primer criterio de detención, la optimización se detenía rápidamente entregando parámetros con un nivel de ajuste muy bajo, expresado en el valor de sus indicadores, por lo que se aplicó el criterio de ser necesario una diferencia del valor de las funciones objetivo entre iteraciones menor a $1 \cdot 10^{-6}$ por 50 iteraciones, que entregó resultados mucho mejores. Estos criterios se emplean de esta manera tanto en la Etapa I como en la Etapa II.

Tabla 8: Diseño experimental propuesto para la evaluación de la sensibilidad a los valores iniciales de cada optimización.

N° Simulación	V.I. Pitzer	V.I. EoS HKFmoRR	V.I. Casteel-Amis
1	A	A	A
2	B	A	A
3	A	B	A
4	B	B	A
5	A	A	B
6	B	A	B
7	A	B	B
8	B	B	B

Para realizar las optimizaciones, en cualquier acople planteado, es necesario realizar una secuencia de ajustes, debido a que los valores de los modelos dependen de los valores obtenidos anteriormente.

Primero se realiza la optimización para el modelo de interacción de Pitzer para la data experimental a temperatura normal (se considera 25 °C), ya que como se puede ver en la ecuación (5), a esta temperatura el valor del parámetro al cual se está evaluando su dependencia de la temperatura correspondería únicamente a α_0 , por lo que el valor de α_3 depende del valor de α_0 . Debido a esto, el ajuste de este último parámetro analítico se realiza por separado, utilizando la data experimental recopilada para las demás temperaturas en el rango estudiado, y los valores de α_0 ajustados anteriormente.

Segundo, para encontrar los parámetros asociados al volumen molar de una especie iónica en particular que controlan las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR, se debe utilizar para cada simulación los valores de los parámetros de Pitzer encontrados anteriormente. En este punto, los ajustes hechos a los parámetros contenidos en la base de datos configurada en PHREEQC están completos, por lo que el sistema está completamente descrito, entregando tanto las

concentraciones molales de las especies iónicas estudiadas y la fuerza iónica, que se utiliza para calcular la conductividad iónica con la relación de Casteel-Amis.

Finalmente, para ajustar los parámetros de Casteel-Amis, se realiza la misma secuencia que para el modelo de interacción de Pitzer utilizando la ecuación (5). Primero se realiza un ajuste con la data experimental a 25 °C para ajustar los valores de α_0 para cada uno de los cuatro parámetros del modelo, y luego se ajusta con la data experimental al resto de temperaturas para ajustar, en este caso, los valores de cada α_1 , α_2 y α_3 .

Cada una de las 5 optimizaciones realizadas en particular para cada simulación se realiza de la forma que se detalla en las 4 y 5.

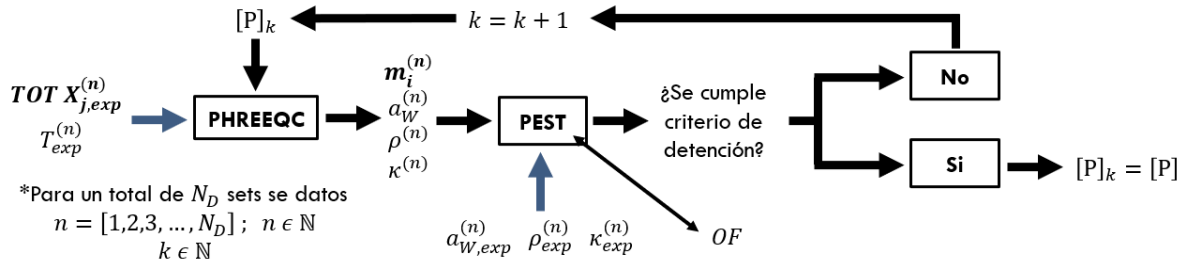


Figura 4: Diagrama de flujo del proceso de optimización acople PHREEQC – PEST.

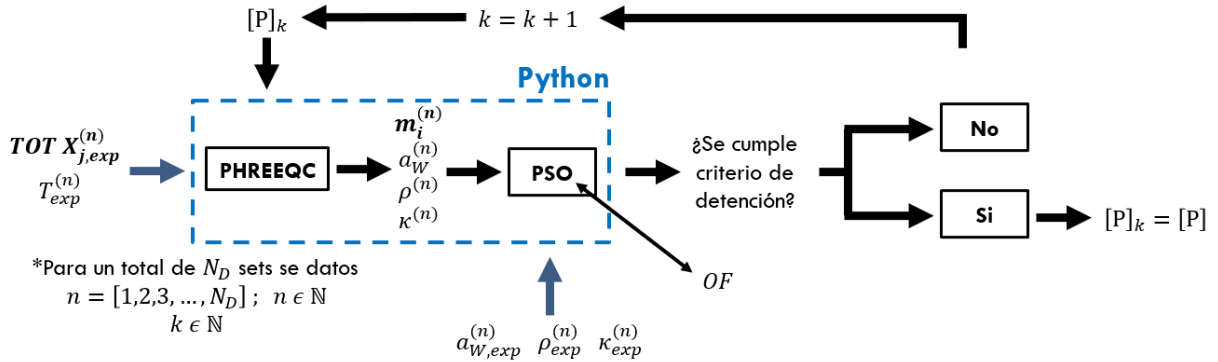


Figura 5: Diagrama de flujo del proceso de optimización acople PHREEQC – PSO en Python.

Siendo PHREEQC el motor de cálculo que contiene las tres modelos matemáticos, se calculan las propiedades físicas de las cuales se tiene data experimental (N_D) a una determinada temperatura y concentración inicial de ácido sulfúrico experimentales T_{exp} y $TOT X_{j,exp}$, obteniendo las propiedades modeladas (a_w , ρ o κ) así como también las concentraciones

molales de cada especie iónica m_i . Luego, utilizando estas propiedades modeladas se construye la función objetivo utilizando los datos experimentales ($a_{w,exp}$, ρ_{exp} o κ_{exp}) la cual se minimiza en PEST o utilizando PSO en Python, variando los parámetros asociados a cada modelo $[P]_k$, en donde k es un contador asociado al número de iteración del proceso de optimización. El cambio clave dentro del presente trabajo de memoria es el de la integración del motor de cálculo (PHREEQC) y el método de optimización en un mismo entorno (Python), como se resalta en la figura 5.

Finalmente, se analiza el nivel de ajuste con los datos experimentales en base a tres indicadores:

- Coeficiente de determinación (R^2).

$$R^2 = 1 - \frac{\sigma_{res}^2}{\sigma_{tot}^2} \quad (16)$$

$$\sigma_{res}^2 = (y_{i,EXP} - y_{i,MOD})^2 \quad (17)$$

$$\sigma_{tot}^2 = (y_{i,EXP} - \bar{y}_{EXP})^2 \quad (18)$$

Donde σ_{res}^2 es la varianza residual o suma de errores cuadráticos, σ_{tot}^2 es la varianza total de los datos experimentales, $y_{i,EXP}$ es el valor de un dato experimental en particular, $y_{i,MOD}$ es el valor modelado del dato e $\bar{y}_{EXP}$ es el promedio de los valores de los datos experimentales.

- Error Cuadrático Medio Relativo ($RMSE$).

$$RMSE = \frac{RMSE}{\bar{y}_{EXP}} \quad (19)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i,EXP} - y_{i,MOD})^2} \quad (20)$$

Donde n es la cantidad de datos y $RMSE$ es el Error Cuadrático Medio.

- Gráfica de dispersión para cada propiedad utilizada para el ajuste. Actividad del agua (a_w) para el modelo de Pitzer, densidad (ρ) para las ecuaciones de estado HKFmoRR y conductividad iónica (κ) para la relación de Casteel-Amis.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar una comparación, primero se calcularon los indicadores del ajuste realizado en estudios previos. Se calcularon los indicadores propuestos en la sección 5.3 del presente trabajo de memoria, los cuales se presentan en la tabla 9. Las gráficas de dispersión construidas para cada propiedad (actividad del agua, densidad y conductividad iónica) se muestran en las figuras 6, 7 y 8.

Tabla 9: Indicadores de ajuste para los parámetros obtenidos en estudios previos.

Indicador	Actividad del agua	Densidad	Conductividad Iónica
R^2	0,99884	0,99478	0,99794
$RMSE$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-2}$

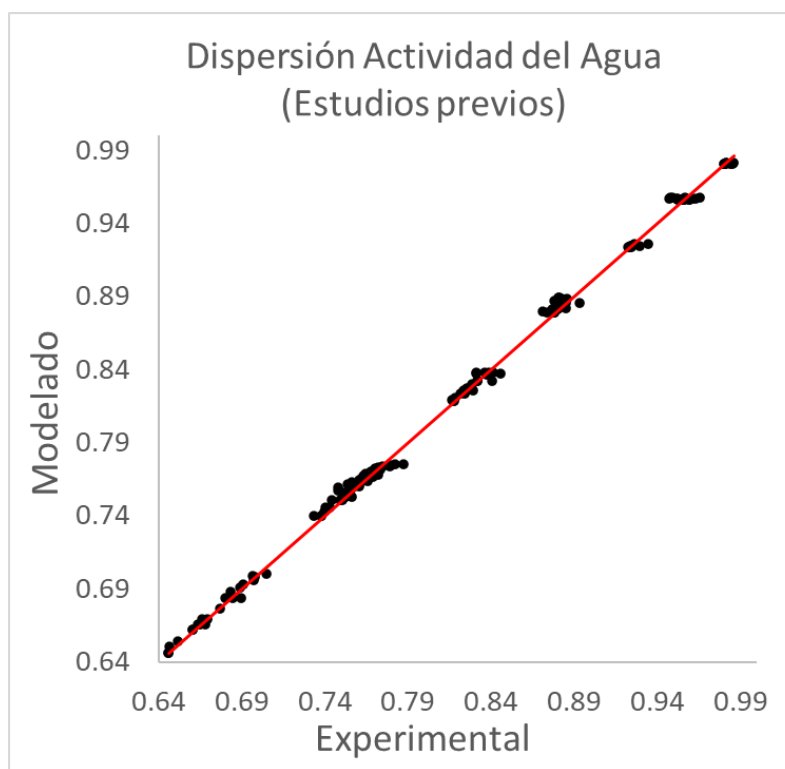


Figura 6: Diagrama de dispersión para la actividad del agua, utilizando los parámetros obtenidos en estudios previos.

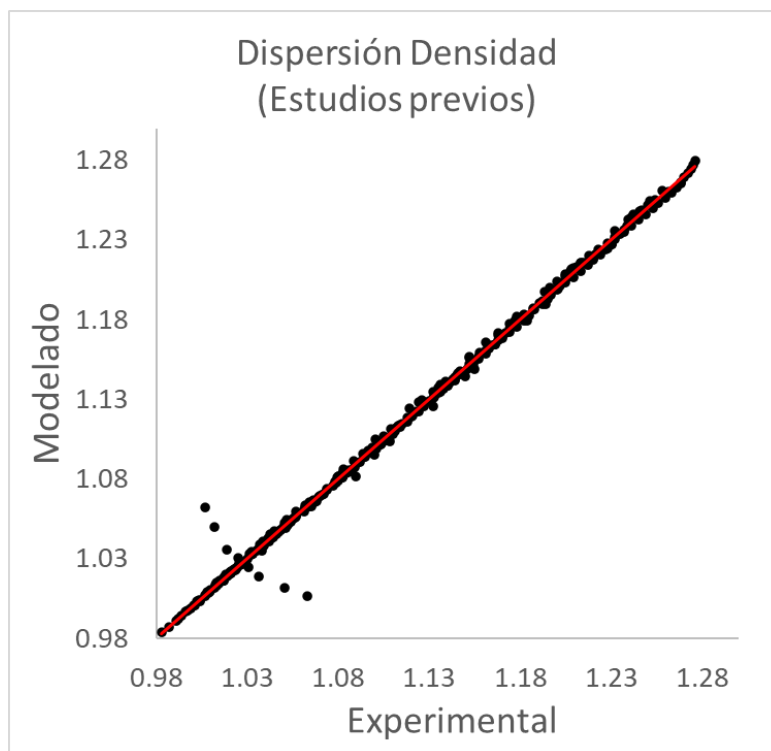


Figura 7: Diagrama de dispersión para la densidad, utilizando los parámetros obtenidos en estudios previos.

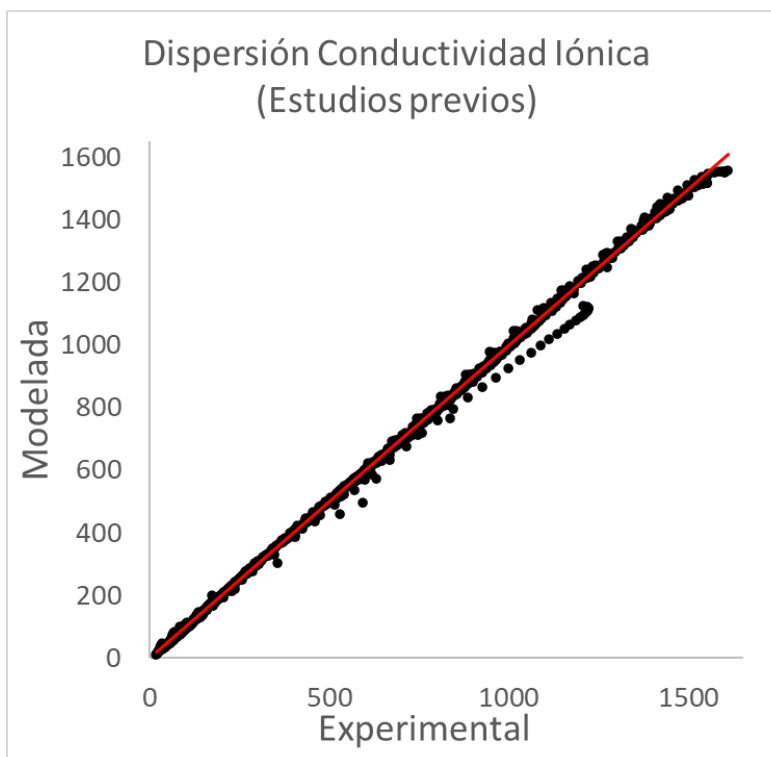


Figura 8: Diagrama de dispersión para la conductividad iónica, usando los parámetros obtenidos en estudios previos.

Se puede notar que el ajuste es bueno para las tres propiedades utilizadas para la optimización, como se puede notar en el bajo valor de los *RMSE*R, el valor muy cercano a 1 ($> 0,99$) de los coeficientes de determinación y la cercanía a la línea de 45° en los gráficos de dispersión mostrados en las figuras 6, 7 y 8

La especiación obtenida se presenta en la figura 27 del anexo F, la cual refleja la interacción entre las especies iónicas descrita por las reacciones planteadas para representar el sistema y la disociación del ácido sulfúrico (ecuaciones (2) y (3)) y sus respectivas constantes de equilibrio las cuales se calculan conforme a la ecuación (27) en el anexo A. Analizando la gráfica de forma cualitativa, en concentraciones bajas y moderadas de ácido sulfúrico, la producción de bisulfato es favorecida debido al valor de la constante de equilibrio de la ecuación (2), mientras que debido a la misma razón el bisulfato es consumido para producir sulfato, debido a que al aumentar la concentración la presencia de protones (H^+) aumenta. Esto también provoca un favorecimiento de la producción de ácido sulfúrico neutro ($H_2SO_4^0$) a medida que aumenta la concentración, lo cual compite con la producción de bisulfato, provocando un eventual decrecimiento de la concentración de este en concentraciones medias a altas.

6.1.Acople PHREEQC – PEST.

Realizando la optimización, se obtuvieron resultados favorables tanto para el *RMSE*R como para el coeficiente de determinación, los cuales se indican en tablas 10, 11 y 12.

Tabla 10: Indicadores del ajuste de la actividad del agua con los parámetros de Pitzer obtenidos en la Etapa I.

Nº Simulación	V.I. Asociado	<i>RMSE</i> R	Coeficiente de determinación
1, 3, 5, 7	A	$2,1614 \cdot 10^{-5}$	0,99813
2, 4, 6, 8	B	$1,7775 \cdot 10^{-5}$	0,99815

Para la actividad del agua, debido a que son las primeras dos optimizaciones a realizar en cada simulación, solo hay dos valores de parámetros encontrados, los cuales dependen de si la simulación utiliza los valores iniciales A o B para el modelo de Pitzer. Pese a que el coeficiente de determinación es ligeramente menor en ambos casos que el coeficiente de determinación obtenido en los estudios previos, el *RMSE*R es considerablemente mejor, siendo dos órdenes de magnitud menor que el obtenido en estudios previos para esta propiedad. Esto sugiere que los datos modelados en la Etapa I se ajustan mejor a los datos experimentales, siendo más preciso

y presentando un menor error relativo, pero con un comportamiento ligeramente más alejado al real, como sugiere su coeficiente de determinación, en comparación con los estudios previos.

Tabla 11: Indicadores del ajuste de la densidad con los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR obtenidos en la Etapa I.

N° Simulación	V.I. Asociado (Pitzer – EoS)	RMSE-R	Coeficiente de determinación
1, 5	A – A	$5,0162 \cdot 10^{-5}$	0,99123
2, 6	A – B	$3,1494 \cdot 10^{-5}$	0,99449
3, 7	B – A	$3,0354 \cdot 10^{-5}$	0,99469
4, 8	B – B	$3,1035 \cdot 10^{-5}$	0,99457

Para la densidad, se obtuvieron cuatro sets de parámetros distintos, los cuales también presentan un buen nivel de ajuste similar al obtenido para la actividad del agua.

Tabla 12: Indicadores para el ajuste de la conductividad iónica con los parámetros de la relación de Casteel – Amis obtenidos en la Etapa I.

N° Simulación	V.I. Asociado (Pitzer – EoS)	V.I. Asociado (C – A)	RMSE-R	Coeficiente de determinación
1, 3	A – A, B – A	A	0,5055	0,99806
2, 4	A – B, B – B	A	0,4991	0,99809
5, 7	A – A, B – A	B	0,5044	0,99806
6, 8	A – B, B – B	B	0,4985	0,99809

Por último, para la conductividad iónica se obtuvieron también cuatro sets distintos de parámetros, correspondientes a las simulaciones que llegaron exactamente a los mismos valores de parámetros, a pesar de ser la única propiedad que contaba con 8 configuraciones distintas dentro del diseño experimental. Esto se debe a que, a pesar de contar con parámetros distintos, en la optimización realizada con PEST se llegó a los mismos parámetros en los pares de simulaciones mencionados en la tabla 11. Aun así, el nivel de ajuste para los cuatro sets de parámetros encontrados es bueno. Cabe destacar que ajuste tiene un comportamiento contrario a los resultados obtenidos para la actividad del agua y densidad, ya que el *RMSE* es menor y el coeficiente de determinación es mayor, por lo que el ajuste es menos preciso, en comparación con la data experimental, debido al mayor valor de *RMSE*, pero presenta una mayor capacidad de reproducir el comportamiento de los datos experimentales, como lo indica su coeficiente de determinación.

El ajuste de las tres propiedades utilizadas para la optimización se ve reflejado en las gráficas de dispersión presentes en el anexo F.

A pesar de los buenos ajustes logrados, la especiación estimada por las simulaciones en la Etapa I difiere significativamente de la especiación estimada en los estudios previos, obteniéndose dos gráficas distintas. A pesar de los distintos valores de parámetros, las simulaciones 1 y 3 arrojaron los mismos valores para las concentraciones molales de las especies iónicas (especiación 1), así como también lo hicieron las simulaciones 2 y 4 (especiación 2).

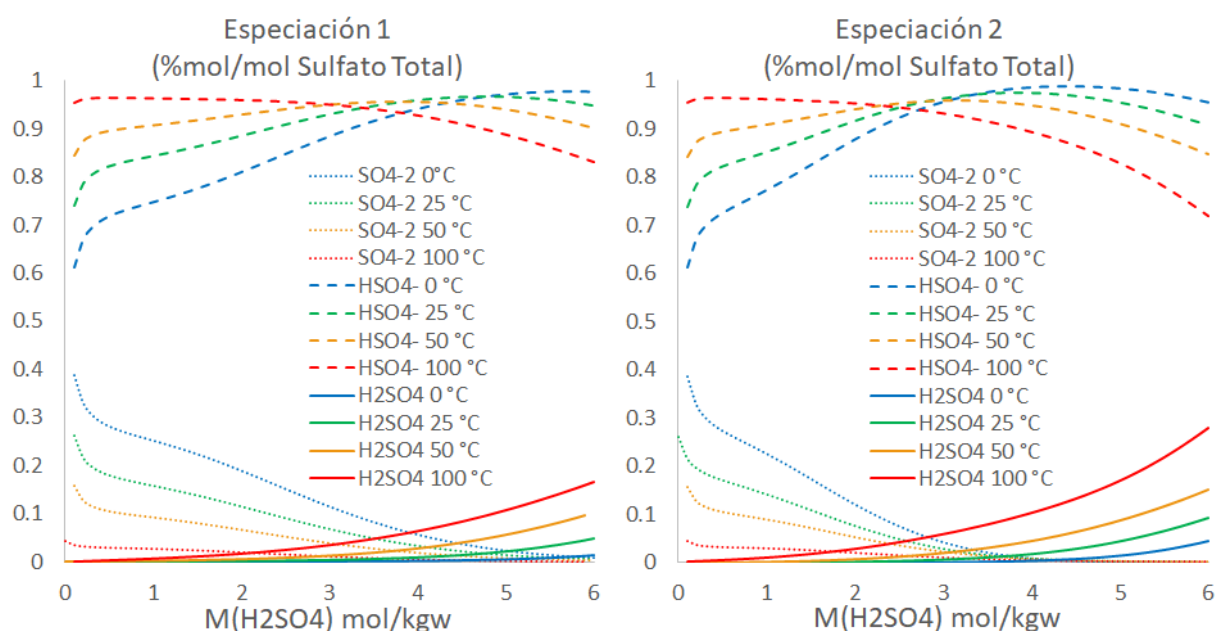


Figura 9: Especiación 1 y 2 obtenida con el acople PHREEQC - PEST.

Se puede observar que la variación de concentraciones calza con los resultados obtenidos en los estudios previos, con mayores concentraciones de sulfato (SO_4^{2-}) y bisulfato (HSO_4^-) en concentraciones bajas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), las cuales disminuyen gradualmente al aumentarse la concentración de ácido total, resultando en un aumento gradual de la concentración de ácido sulfúrico como especie neutra dentro del sistema iónico, debido al efecto del valor de las constantes de equilibrio de las ecuaciones (2) y (3) descritas anteriormente, lo cual se ve relegado en el análisis cualitativo de la gráfica de especiación obtenida en estudios previos realizado en el apartado anterior. Pero, se puede observar en ambos casos, comparando con la figura 27 en el anexo F, que la concentración de sulfato es sobre estimada en todo el rango de concentraciones estudiado, la concentración de bisulfato es subestimada en bajas molalidades

y sobre estimada en molalidades altas, y que la concentración de ácido sulfúrico neutro generado por saturación es subestimada en todo el rango de concentraciones estudiado. Además, la variación de las concentraciones de sulfato y bisulfato tiene un comportamiento muy lineal entre 0,5 y 3,0 molal aproximadamente, en comparación con la especiación obtenida en los estudios previos, que es más suave y gradual, lo cual es más cercano al comportamiento real de las concentraciones de las especies iónicas en un sistema.

6.2. Acople PHREEQC – Python.

Para realizar las optimizaciones en Python utilizando el método PSO se aplicaron las librerías de Python mencionadas en el apartado 5.1 del presente trabajo de memoria. En su aplicación, se estableció una base de 40 soluciones candidatas (partículas) y 200 iteraciones para cada uno de los 5 procesos de optimización realizados independientemente, mientras que se aplicaron también los criterios de detención usados en PEST, relacionados a la variación del valor de la función objetivo entre iteraciones, por si estos eran cumplidos antes de completar las 200 iteraciones. En una primera instancia, se aplicó el primer criterio (30 iteraciones con disminución de la función objetivo menor a $1 \cdot 10^{-4}$), pero debido al carácter aleatorio del método de optimización fue recurrente una detención prematura de la optimización, sin la oportunidad de explorar el rango establecido, por lo que se utilizó el segundo criterio (50 iteraciones con disminución de la función objetivo menor a menor a $1 \cdot 10^{-6}$). Además, para mantener la reproducibilidad del proceso de optimización, también por el carácter aleatorio de algunos aspectos del método de optimización seleccionado, se realizó cada optimización utilizando distintos valores de semillas elegidos arbitrariamente: 42, 123, 1789 y 15327.

Otro aspecto importante para la aplicación de PSO en Python, es la del error de penalización asociado al caso en el que los parámetros evaluados en una iteración generen un error dentro de los cálculos de PHREEQC y este falle. Es por esto que, para analizar la influencia de esta característica de la optimización en Python, se realizaron las optimizaciones para cada valor de semilla evaluado, con 2, 3 y 4 órdenes de magnitud mayores al promedio de datos. El valor del error de penalización corresponde al valor de la función objetivo en caso de que PHREEQC falle y no se obtengan valores modelados. Para que PSO compute que la zona del rango entregado no disminuye la función objetivo, se debe entregar un error de penalización relativamente alto. Relativamente ya que, puede pasar que si es muy bajo PSO siga buscando

en esa zona que genera un error en PHREEQC, o que si es muy alto PSO se aleje demasiado, pasando por alto zonas cercanas con potenciales mínimos. Se debe alcanzar este equilibrio ya que una alta no linealidad se traduce en una baja homogeneidad en lo que respecta a donde se ubican los mínimos y máximos de la función objetivo dentro del espacio de búsqueda. Los valores idóneos para ese error de penalización dependen del rango de valores que tenga la data experimental (la diferencia entre el valor experimental mínimo y el valor experimental máximo).

Al comenzar el proceso de optimización y análisis de los factores que influyen en este, se utilizaron los mismos rangos establecidos en el acople PHREEQC – PEST, con la modificación hecha a los rangos del modelo de Pitzer. Para analizar las opciones adicionales que presenta Python para la optimización, se analizaron tres formas de construir la función objetivo a minimizar. En una primera instancia, se utilizó la suma de errores cuadráticos (SSE), la forma de construir la función objetivo utilizada por PEST, la cual es definida en la función de adecuación, previo a comenzar la optimización. Luego, debido a la presencia de ruido generada por distintos valores de las propiedades experimentales utilizadas para la calibración a mismas concentraciones iniciales de ácido sulfúrico, la presencia de datos anómalos y la alta no linealidad de los modelos, especialmente del modelo de Pitzer, se evaluó la implementación de dos formas distintas de construir la función objetivo: Las funciones *Fair Loss* (FL) y *Redescending Error* (RE), las cuales calculan el error total de una forma en la que el valor de este se ve menos aumentado mientras mayor sea la diferencia entre las propiedades medidas/experimentales y calculadas/modeladas (error bruto), como se muestra en la figura 10. Estos métodos de generalizar el cálculo de la función objetivo en función del error bruto son conocidas como *maximum liklelyhood-type estimators* o estimadores M. (Nicholson, López-Negrete, & Biegler, 2013)

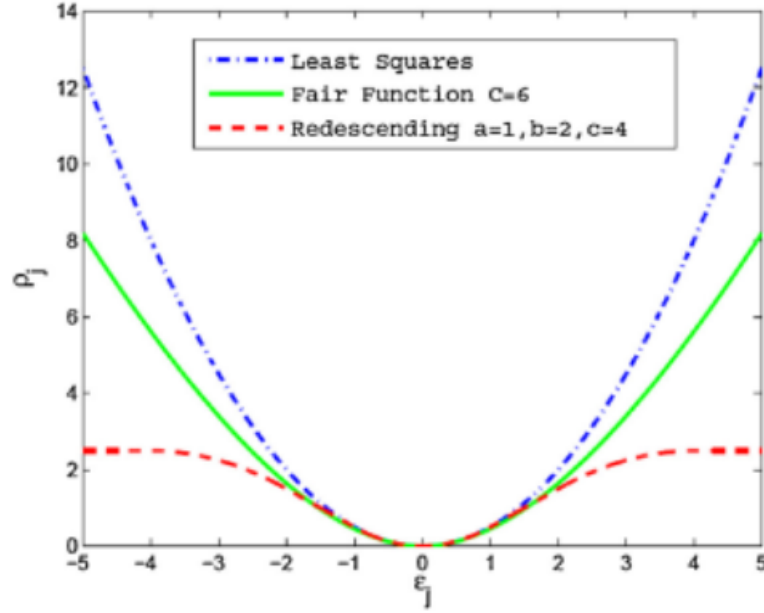


Figura 10: Valor de la función objetivo (eje y) en función al error estandarizado (exe x) de las tres formas de función objetivo evaluadas. (Nicholson et al., 2014)

Estos métodos modifican la forma de calcular la función objetivo (OF) en función al aporte que realiza cada par de propiedades experimentales y modeladas (L_i) a la función objetivo, en función del error estandarizado (ϵ), el cual se calcula como el error bruto sobre la desviación estándar de los datos experimentales (σ_{EXP}) y n es el número de datos.

$$\epsilon_i = \frac{|y_{i,EXP} - y_{i,MOD}|}{\sigma_{EXP}} \quad (21)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_{i,EXP} - \bar{y}_{EXP})^2} \quad (22)$$

$$OF = \sum L_i \quad (23)$$

El estimador-M FL aplica un coeficiente (C) el cual representa el peso atribuido al aporte que realiza cada valor a la función objetivo, como se indica en la ecuación (24).

$$L_i = C^2 \left[\frac{|\epsilon_i|}{C} - \ln \left(1 + \frac{|\epsilon_i|}{C} \right) \right] \quad (24)$$

Por otro lado, la forma RE calcula el aporte de cada punto en función al valor de ϵ , y donde se encuentre en relación a límites establecidos a , b y c , como se indica en la ecuación (25).

$$L_i = \begin{cases} \frac{1}{2}\epsilon_i^2 & , \quad 0 \leq |\epsilon_i| \leq a \\ a|\epsilon_i| - \frac{a^2}{2} & , \quad a \leq |\epsilon_i| \leq b \\ ab - \frac{a^2}{2} + \frac{a(c-b)}{2} \left[1 - \left(\frac{c-|\epsilon_i|}{c-b} \right)^2 \right] & , \quad b \leq |\epsilon_i| \leq c \\ ab - \frac{a^2}{2} + \frac{a(c-b)}{2} & , \quad |\epsilon_i| \geq c \end{cases} \quad (25)$$

Al realizar la optimización utilizando SSE para la construcción de la función objetivo se obtuvo que, utilizando los rangos ajustados en el acople PHREEQC – PEST de -10 a 10, los resultados obtenidos varían mucho entre cada simulación. El uso de la semilla asegura la replicabilidad, pero cambia también los valores iniciales que se obtengan en cada configuración. Ya que PSO trabaja con múltiples soluciones candidatas que son evaluadas simultáneamente, se estableció como valores iniciales para cada una de las 40 partículas valores cercanos a los sets de valores iniciales A y B establecidos en las tablas 5, 6 y 7, con una desviación del 5% con respecto a estos valores, por lo que el espacio explorado en cada configuración es distinto, y ya que el modelo es altamente no lineal, tiene una gran cantidad de mínimos locales a los que las partículas pueden llegar. Es por esta razón y, por que el método PSO en Python lo permite (a diferencia de PEST), que se probó utilizar el rango planeado originalmente para el modelo de pitzer (−1 a 1) para los parámetros analíticos α_0 y un rango aún más acotado para los parámetros analíticos α_3 (−0,005 a 0,005), utilizando como valores iniciales una combinación de los sets A y B, con $\alpha_0 = 0,05$ y $\alpha_3 = 0,0005$. Se referirá a esta configuración como “V.I. Ac”.

Realizando este procedimiento para los tres modelos utilizados se pudo notar que solamente el modelo de Pitzer es sensible a cambios en valores iniciales, ya sea por el set utilizado (A o B, tabla 5) o por la semilla utilizada para generar el enjambre completo de partículas iniciales. Las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR convergieron en cada una de las configuraciones de semilla, error de penalización y set de valores iniciales a un buen ajuste, con un *RMSE*R bajo y coeficiente de determinación $R^2 \cong 0,994$, al igual que en los estudios previos y tres de las cuatro estimaciones obtenidas en la Etapa I.

Por consiguiente, la relación de Casteel – Amis también converge a un valor muy similar en todas las configuraciones, aunque con un ajuste no tan bueno como las ecuaciones de estado. Esto debido a que son las EoS HKFmoRR las que definen el valor del volumen molar y por lo tanto las molalidades de cada especie, las cuales se utilizan para calcular la fuerza iónica según la ecuación (48) en el anexo D. Ya que la relación de Casteel-Amis utiliza el valor de la fuerza iónica para calcular la conductividad iónica, si esto no varía, entonces los valores de conductividad iónica modelados tampoco variarán. Por otro lado, el modelo de Pitzer describe el coeficiente de actividad de cada especie, por lo que su valor afectará la concentración real disponible o actividad, característica que se ve reflejada en las gráficas de especiación. Por esta razón, se analizó el cambio de la forma de construir la función objetivo (de SSE a FF y RE) solamente en los modelos de Pitzer y relación de Casteel – Amis, probando las distintas configuraciones mencionadas anteriormente, utilizando SSE para las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR.

Para describir el ajuste de cada simulación realizada también se deben tener en cuenta un aspecto importante: Hay una diferencia entre el ajuste a los datos experimentales utilizados para la optimización, y la buena predicción de la variación de la propiedad utilizada para el ajuste en el rango estudiado. Generalmente se entiende que un coeficiente de determinación mayor $R^2 > 0,95$ corresponde con un muy buen ajuste, pero si es que existe una desproporción entre la cantidad de datos a una respectiva temperatura o concentración, los parámetros encontrados para cada modelo pueden no predecir adecuadamente la propiedad en el rango estudiado para esa temperatura. En la tabla 22 del anexo E se puede notar que, a medida que avanza la temperatura, disminuye tanto la cantidad de datos disponibles como el rango de concentraciones molales de ácido sulfúrico, por lo que es esperable que el ajuste no sea tan bueno a altas temperaturas. Además, considerando todas las temperaturas de las que se tiene datos experimentales, el rango va desde los 0,537 a 5,631 $\frac{mol}{kgw}$ de ácido sulfúrico inicial, por lo que también es esperable que, si se presentan problemas en el ajuste, sea entre las secciones del rango estudiado de las que no se tiene data experimental ($0 - 0,537$ y $5,631 - 6 \frac{mol}{kgw}$).

Al realizar las simulaciones con las configuraciones planteadas, cuyos resultados de indicadores se muestran en las tables 35 a 43 del anexo H, se pudo notar que, en general, se obtuvo un *RMSE*R menor al de los estudios previos con valores comparables a los obtenidos en la Etapa

I. Pero, debido al aspecto mencionado anteriormente, esto no quiere decir que todos los ajustes sean buenos y útiles para estimar la actividad del agua en el rango estudiado. Lo que se espera cualitativamente es una estimación de la actividad del agua en el rango estudiado con un comportamiento como el de la figura 26 en el anexo F, o las figuras 30 y 31 en el anexo G, con una disminución gradual uniforme para todas las temperaturas, y que en cualquier valor de concentración molal la actividad del agua aumente conforme aumenta la temperatura, lo que se ve reflejado cuantitativamente en un coeficiente de determinación R^2 cercano a 1. Estudiando los valores obtenidos de coeficiente de determinación y las respectivas gráficas obtenidas para la actividad del agua, se pueden observar ciertas tendencias. En primer lugar, las simulaciones en con un coeficiente de determinación $R^2 \geq 0,998$ presentan un buen ajuste, además de que el ajuste en los estudios previos y en las simulaciones de la Etapa I presentan valores en ese rango también. Estas son las simulaciones que fueron utilizadas para continuar con las optimizaciones posteriores, y todas presentan estiman adecuadamente, de la forma descrita, la actividad del agua en el rango estudiado, presentando gráficas como las de los ejemplos en las figuras 11 y 12. Por esta razón, en la Etapa II no se pudo continuar con el diseño fraccional propuesto en el apartado 5.2. del presente trabajo de memoria, sumado a lo comentado acerca de cómo los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR siempre convergen a un buen ajuste usando solo SSE como estimador M. Aun así, se evaluaron los dos sets de parámetros iniciales para la relación de Casteel – Amis, lo cual es discutido más adelante en este apartado.

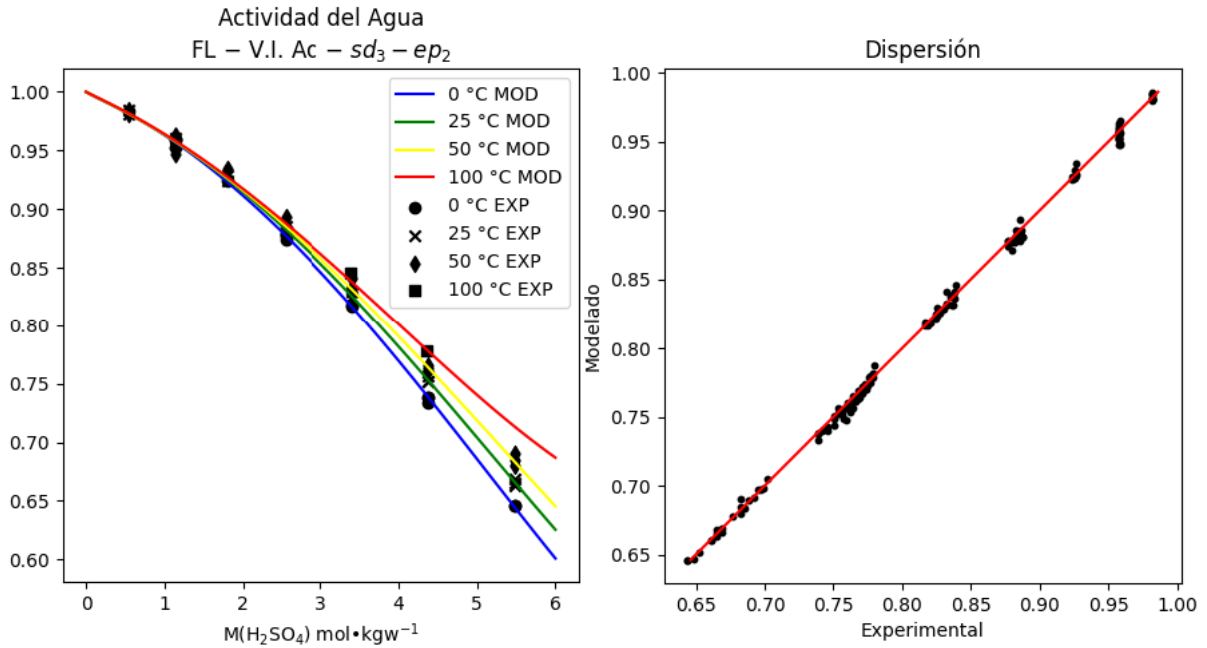


Figura 11: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación FL – V.I. Ac – $sd_3 - ep_2$.

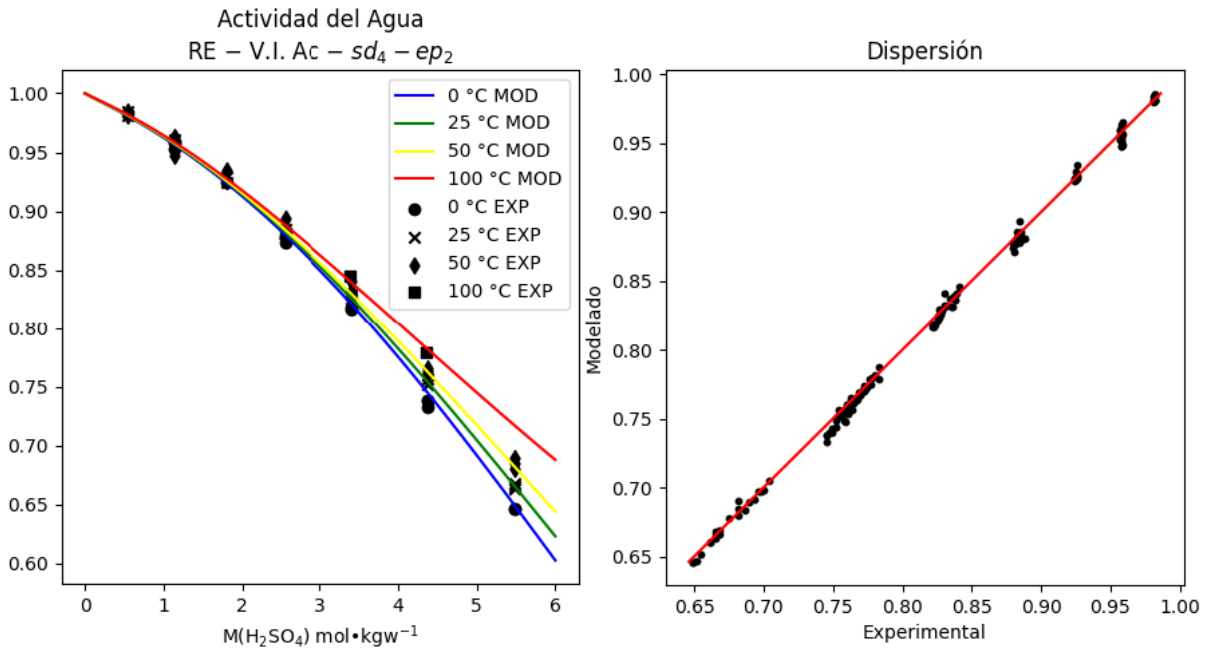


Figura 12: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación RE – V.I. Ac – $sd_4 - ep_2$.

Por otro lado, cuando la estimación no es buena, se pueden observar uno o varios de tres problemas en la estimación realizada para el rango estudiado:

1. Punto de inflexión: Cuando la actividad del agua para una o más temperaturas pasa de ser mayor a las demás temperaturas a ser menor en algún punto de concentración molal, o viceversa, como se muestra en la figura 13.
2. Comportamiento inestable: Cuando la actividad del agua en una o más temperaturas cambia drásticamente de valor y no presenta un cambio gradual mantenido en todo el rango estudiado, como se muestra en la figura 14.
3. Saltos: Cuando en un rango acotado de concentración molal hay un cambio drástico y repentino del valor de la actividad del agua para una o más temperaturas, como se muestra en la figura 15.

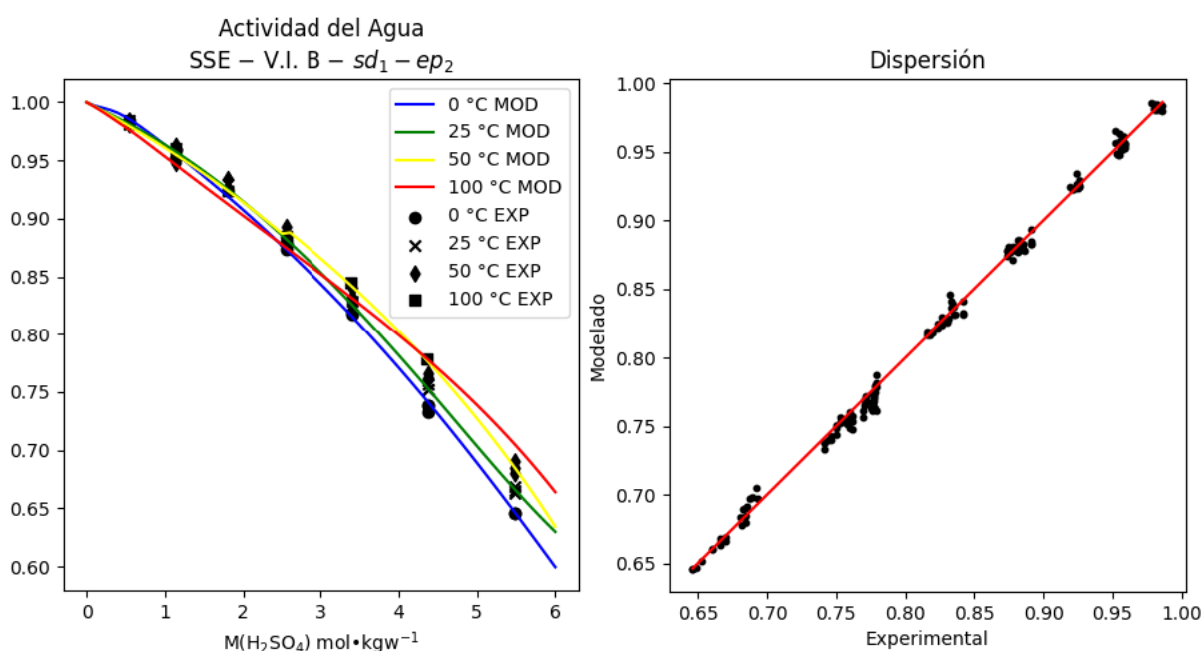


Figura 13: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación SSE – V.I. B – $sd_1 - ep_2$.

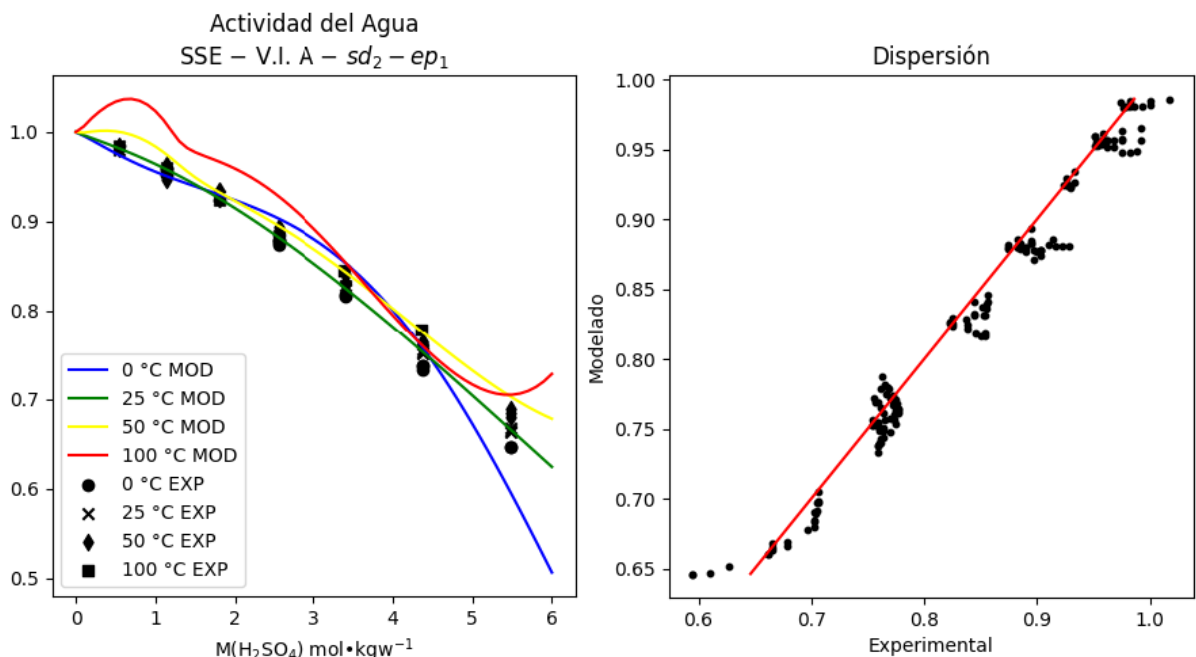


Figura 14: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación SSE - V.I. A - $sd_2 - ep_1$.

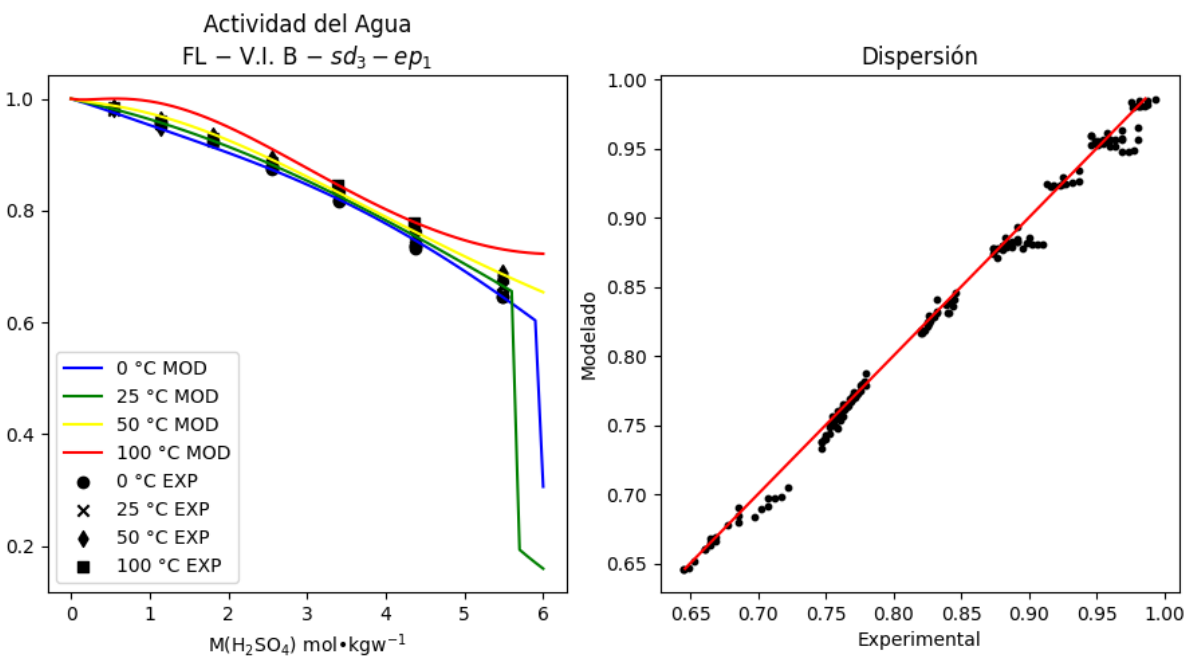


Figura 15: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación FL - V.I. B - $sd_3 - ep_1$.

Se puede notar que todas las simulaciones que llegaron a una buena predicción de la actividad del agua corresponden al rango acotado. Considerando los aspectos detallados en el anexo H, para cada V.I. (A, B y Ac) se realizaron 36 simulaciones. De este total, no se logró que para los

V.I. A y B se obtuviera una estimación adecuada, cumpliendo los requisitos cuantitativos y cualitativos. Solo para V.I. Ac se obtuvieron simulaciones que cumplieran con estos requisitos, 22 del total, mientras que las 14 restantes presentan uno o más de los tres problemas mencionados, aunque de forma mucho más leve, como se observa en las figuras 16 y 17.

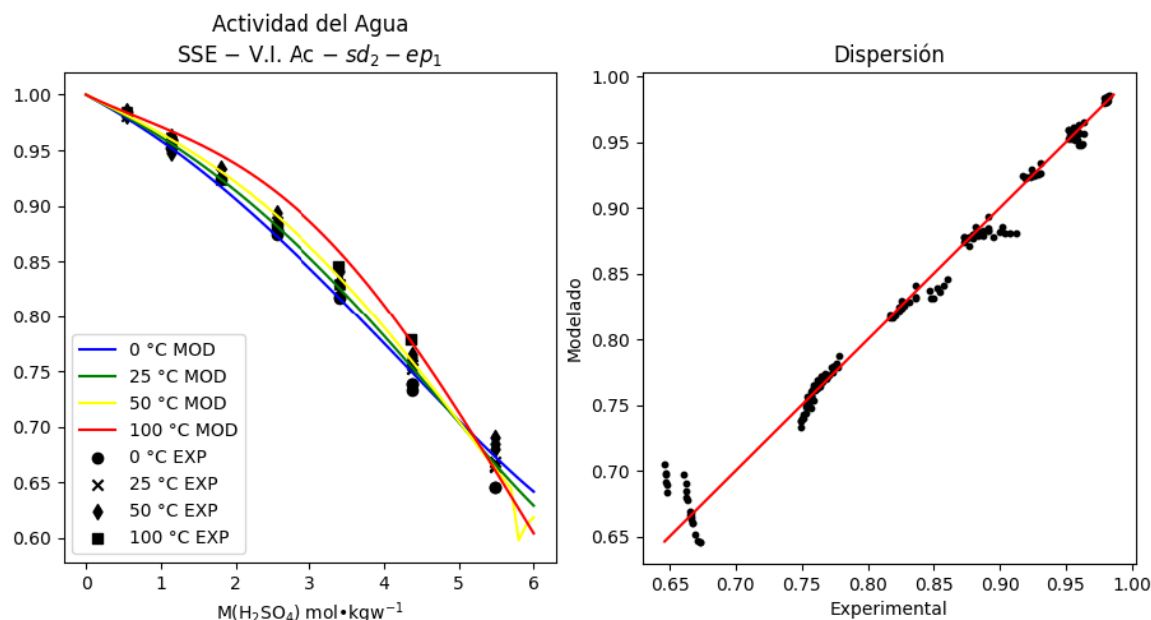


Figura 16: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación SSE - V.I. Ac- $sd_2 - ep_1$.

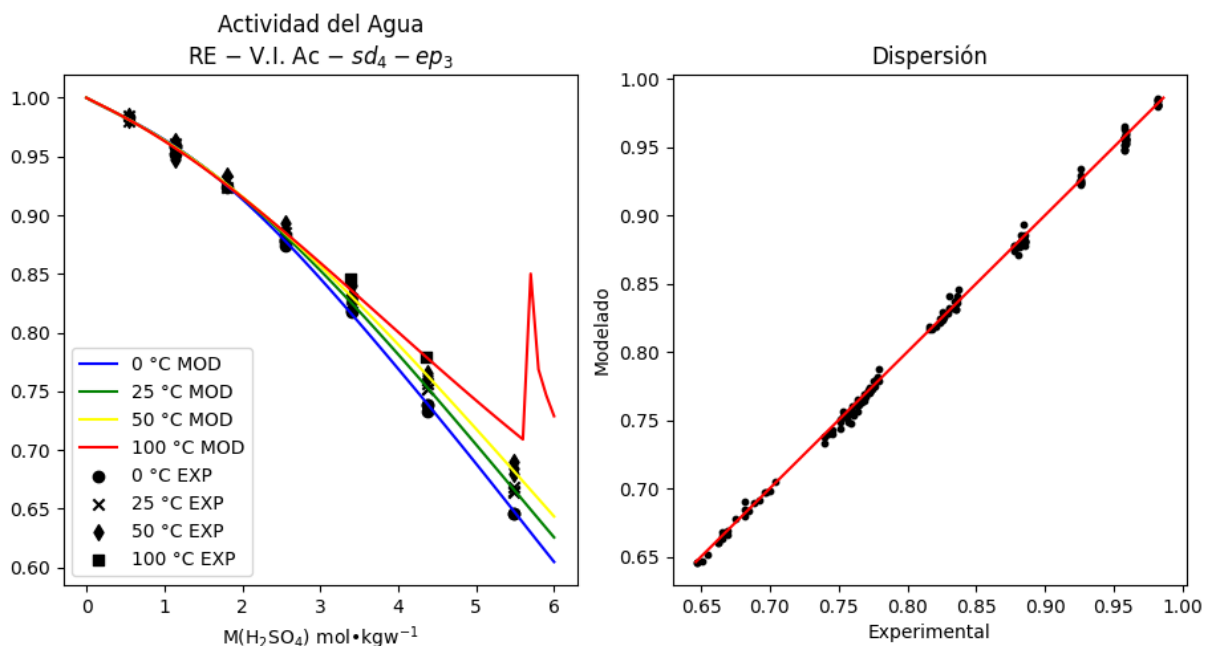


Figura 17: Estimación de a_w (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de a_w (derecha) para la simulación RE - V.I. Ac- $sd_4 - ep_3$.

Como se había teorizado, se observa en las figuras 13 a 17 que el comportamiento erróneo que conlleva a una mala estimación de la actividad del agua en el rango estudiado ocurre principalmente en temperaturas altas y en los extremos del rango estudiado en donde no se tiene data experimental. Por un lado, en las figuras 13 y 16 se observa cómo solo para las curvas de 100 y 50 °C se presentan inflexiones en comparación con las curvas de 0 y 25 °C, ocurriendo el cambio en aproximadamente $1 \frac{\text{mol}}{\text{kgw}}$ (figura 13) y $5 \frac{\text{mol}}{\text{kgw}}$ (figura 16). También en la figura 17 es la curva de 100°C la que presenta el salto, que ocurre justamente en la vecindad del límite superior del rango de concentraciones molales de las que se tienen datos experimentales ($5,621 \frac{\text{mol}}{\text{kgw}}$), además de que en las figuras 15 y 17 es esta curva también la que presenta el comportamiento inestable. En la figura 15 también se puede observar como para las curvas de 0 y 25 °C, el salto también ocurre en la vecindad del límite superior de la data experimental de $5,621 \frac{\text{mol}}{\text{kgw}}$.

A pesar de no estimar adecuadamente el valor de la actividad del agua en el rango estudiado, esto puede pasar desapercibido al observar los valores numéricos del *RMSE* y coeficiente de determinación. En la simulación de la figura 13 se obtuvieron los indicadores $RMSE = 4,0145 \cdot 10^{-5}$ y $R^2 = 0,99659$, y observando la gráfica de dispersión no se aprecian grandes diferencias con las de los estudios previos o la Etapa I, pero al graficar la actividad del agua a las distintas temperaturas se puede apreciar el punto de inflexión, lo cual no tiene sentido físico. Lo mismo sucede para la simulación de la figura 17, sin graficar la estimación de la propiedad en el rango completo no se habría identificado mediante los indicadores cualitativos ni cualitativos el salto del valor de la actividad del agua que ocurre en altas concentraciones. Por otro lado, en la simulación de la figura 15 se obtuvieron los indicadores $RMSE = 8,0746 \cdot 10^{-5}$ y $R^2 = 0,99304$, lo cual se ve como un buen ajuste, pero observando la gráfica de dispersión se puede apreciar la tendencia a subestimar el valor de la actividad del agua. Lo mismo para la simulación de la figura 14, aunque en este caso y con el conocimiento de este proceso de optimización en particular se puede inferir un peor ajuste con los valores de los indicadores numéricos ($RMSE = 3,5114 \cdot 10^{-4}$ y $R^2 = 0,99304$), los cuales son ambos menos adecuados. Aún así, la variación de ambos indicadores es muy baja, lo cual indica una alta sensibilidad del modelo.

Para las 22 simulaciones que lograron realizar una estimación adecuada, cuyos valores para los parámetros analíticos α_0 y α_3 para los parámetros de Pitzer se presentan en el anexo I, se realizó el ajuste de los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR utilizando los datos experimentales de densidad, obteniéndose gráficas para la estimación de la densidad y especiación en el rango estudiado para cada set de parámetros. Al realizar estas optimizaciones se notó que al usar los valores iniciales A o B propuestos en la tabla 6 tanto el ajuste con la densidad con su correspondiente estimación de esta propiedad en el rango estudiado, y la especiación estimada se mantenían igual, a pesar de llegar a distintos valores de los parámetros. Debido a esto, se presentan solo los parámetros obtenidos con los valores iniciales que lleguen a un mejor coeficiente de determinación, los cuales se mencionan la tabla 44 del anexo H.

Como se mencionó anteriormente, los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR convergen a valores que describen adecuadamente la densidad en el rango estudiado. Usando los parámetros de Pitzer encontrados en las simulaciones los estimadores M evaluados, FL y RE, para optimizar y obtener parámetros para las ecuaciones de estado, también siguieron la misma tendencia de buena predicción cualitativa para el rango estudiado, y con coeficiente de determinación $R^2 \cong 0,994$, aún así, presentan pequeñas diferencias en el comportamiento de las curvas de cada temperatura, aunque en este caso el comportamiento de cada simulación es uniforme en todas las temperaturas, como se muestra en las figuras 18 y 19. De todas formas, la estimación de la densidad en el rango estudiado es muy similar entre las 22 simulaciones seleccionadas del ajuste para los parámetros del modelo de Pitzer. Este buen ajuste puede ser atribuido a que, a diferencia de los datos de actividad del agua usados para ajustar los parámetros del modelo de Pitzer, se cuenta con una mayor cantidad de datos de densidad para ajustar los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR (el doble aproximadamente) y, como se puede observar en la tabla 23 del anexo E, se cuenta tanto con una mayor cantidad de datos experimentales como con un mayor rango de concentraciones de los datos experimentales para cada temperatura.

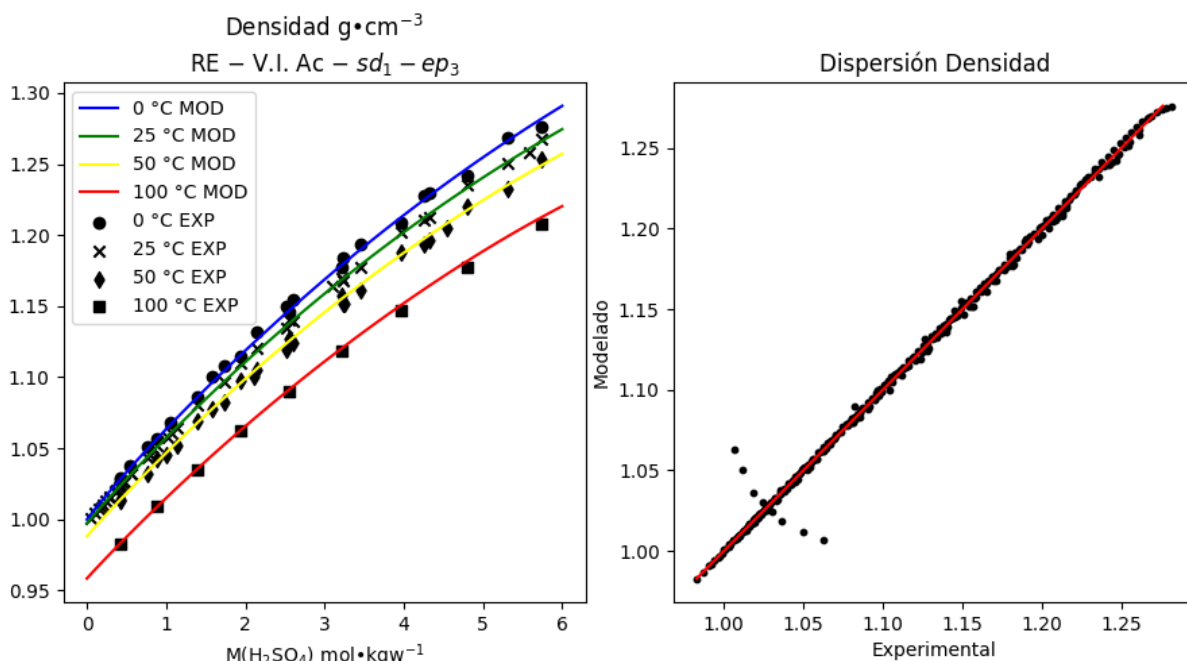


Figura 18: Estimación de ρ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de ρ (derecha) para la simulación RE - V.I. Ac - sd₁ - ep₃.

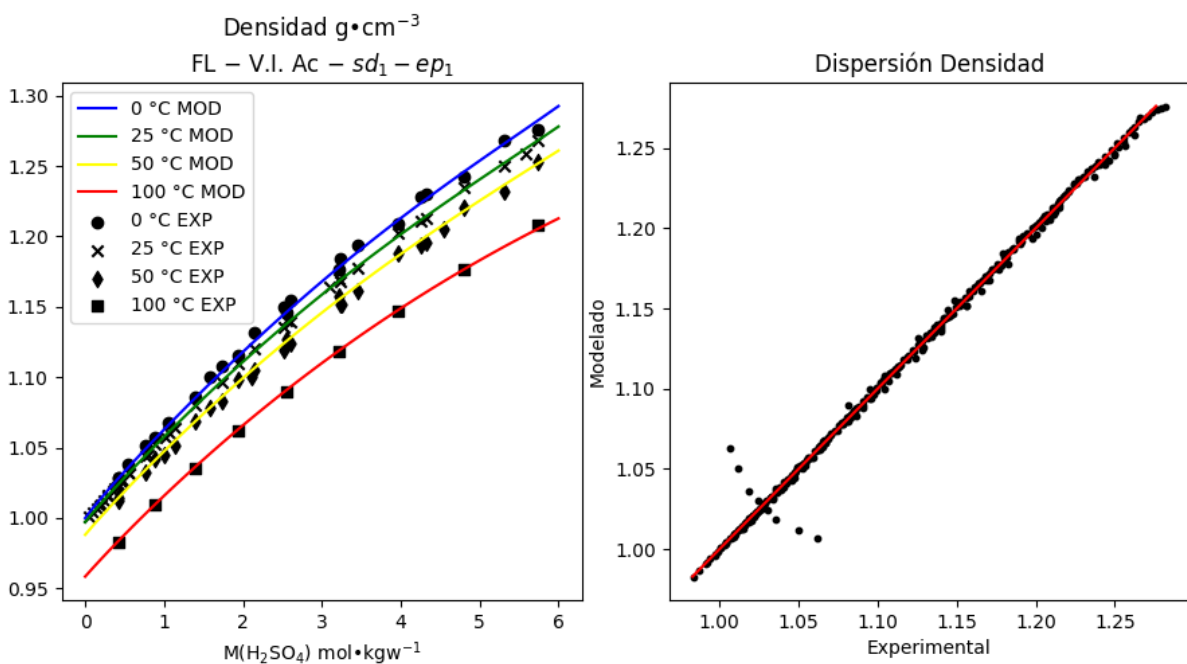


Figura 19: Estimación de ρ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de ρ (derecha) para la simulación FL - V.I. Ac - sd₁ - ep₁.

Pero, aunque para estas 22 simulaciones tanto la actividad del agua como la densidad están correctamente estimadas en el rango estudiado, la estimación de la especiación en el rango estudiado difiere entre simulación y simulación y, además, difiere considerablemente tanto de

la especiación estimada en los estudios previos como de la estimada en la Etapa I. Debido a que no se tiene data experimental de la concentración de las especies iónicas, establecer si la estimación es correcta se reduce solamente a un análisis cualitativo de la gráfica de especiación. Como se mencionó en el apartado 6.1. del presente trabajo de memoria lo que se espera es, en primer lugar, cambios graduales en la concentración de las especies a medida que aumenta la concentración molal de ácido sulfúrico inicial, lo que se traduce en curvas con cambios suaves para cada temperatura. En segundo lugar, se espera que la concentración de sulfato disminuya a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico inicial, en contraste con el ácido sulfúrico neutro que aumenta, y el bisulfato que aumenta en concentraciones bajas y moderadas, para luego disminuir en concentraciones moderadas y altas debido a la competencia que se genera con la producción de ácido sulfúrico neutro.

De las 22 gráficas de especiación obtenidas, al igual que en la Etapa I, se obtienen sobre estimaciones de la concentración de bisulfato es subestimada en bajas concentraciones y sobreestimada en altas concentraciones, mientras que las concentraciones de sulfato y ácido sulfúrico neutro se sobreestiman y subestiman en todo el rango de concentraciones, respectivamente. Además, se observó que se obtuvieron resultados que siguen una o ambas de dos tendencias, como se muestra en las figuras 20 y 21.

1. Estimación demasiado absoluta: En todo el rango de concentraciones estas gráficas de especiación sobre y subestiman exageradamente la concentración de las especies, indicando que todo el ácido sulfúrico es convertido en bisulfato, sin presencia de bisulfato o ácido sulfúrico neutro.
2. Concentraciones constantes: Estas gráficas muestran indican que la concentración de sulfato y bisulfato se mantiene constantes o incluso presentan un comportamiento contrario (respectivo a si aumenta o disminuye previamente) en un rango determinado, lo cual ocurre generalmente en concentraciones de aproximadamente 1 a 3 molal, cosa que no tiene sentido físico.

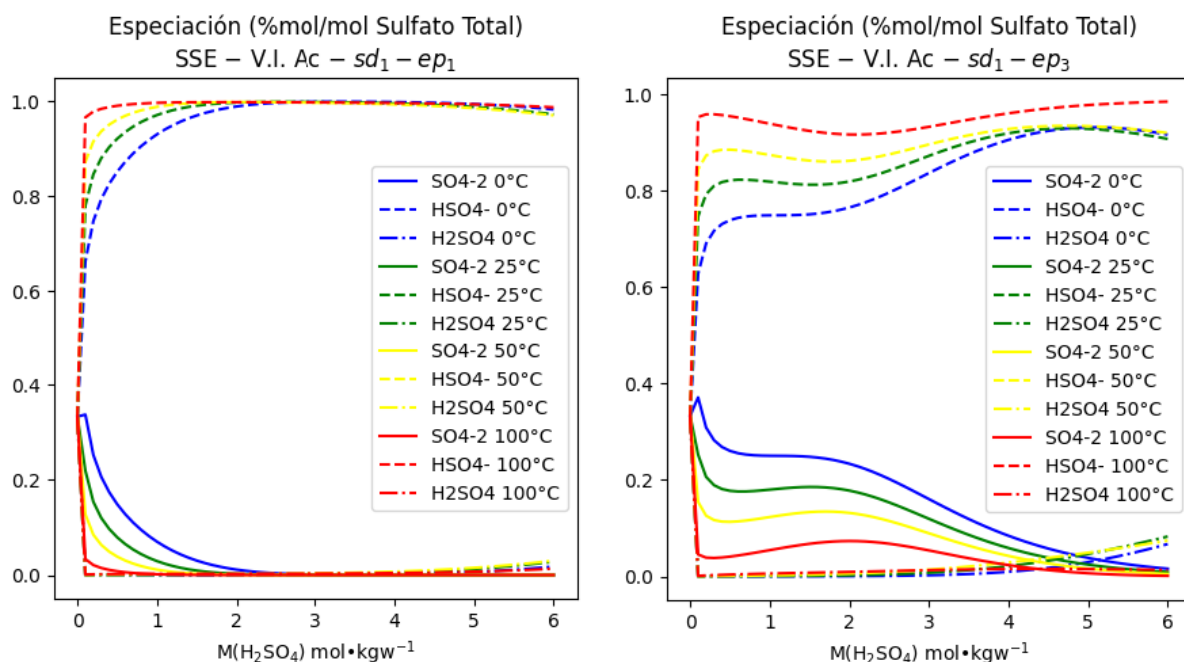


Figura 20: Estimación de la especiación en el rango estudiado para las simulaciones SSE – V.I. Ac – $sd_1 - ep_1$ (izquierda) y SSE – V.I. Ac – $sd_1 - ep_3$ (derecha).

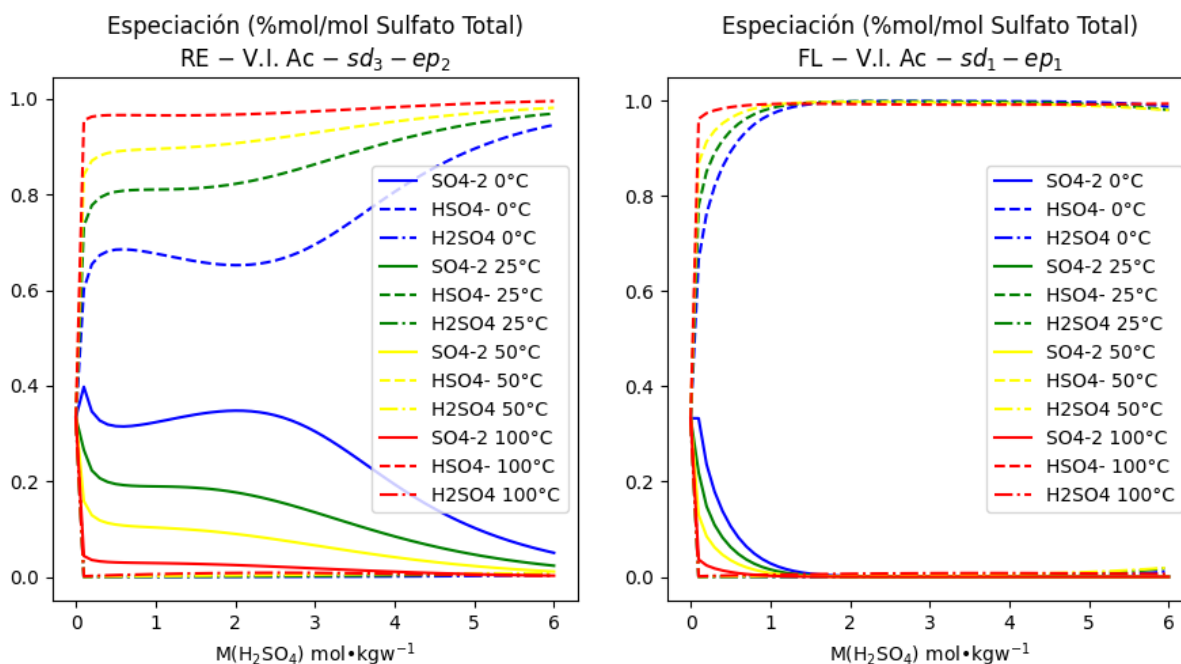


Figura 21: Estimación de la especiación en el rango estudiado para las simulaciones RE – V.I. Ac – $sd_3 - ep_2$ (izquierda) y FL – V.I. Ac – $sd_1 - ep_1$ (derecha).

De todas formas, se llegaron a gráficas de especiación en donde, si bien se siguen sobre y subestimando las concentraciones de las especies, se cumplen en buena medida los criterios

cualitativos establecidos para determinar lo acertada que pueda ser una gráfica de especiación modelada, las cuales se presentan en la figura 22.

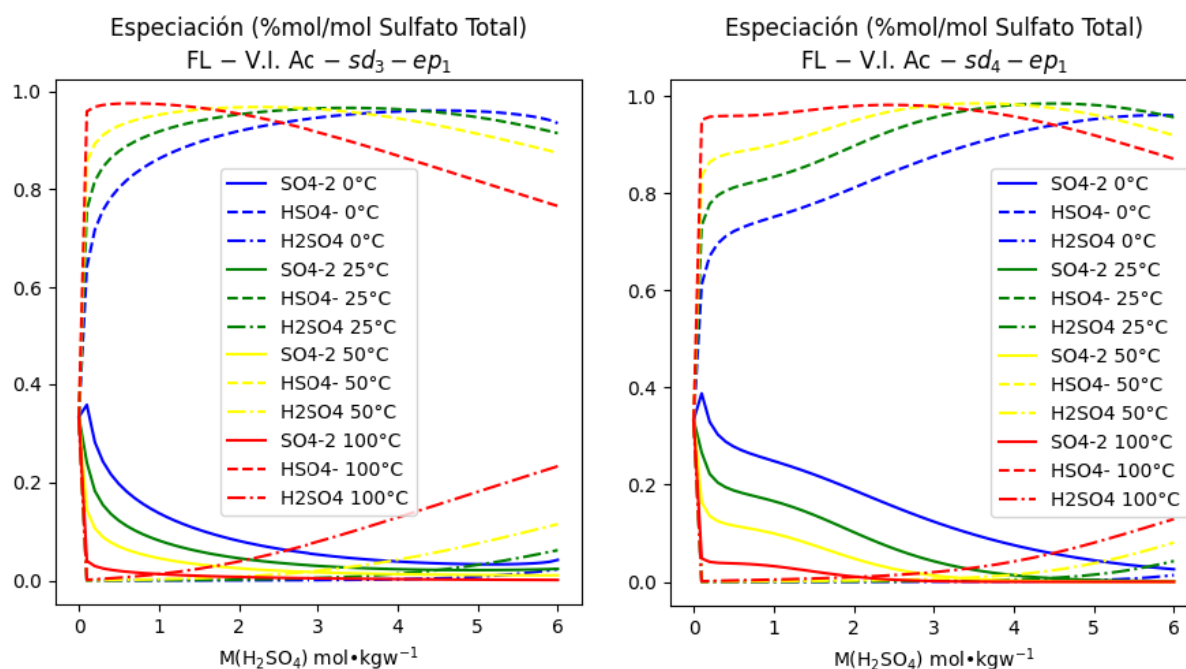


Figura 22: Estimación de la especiación en el rango estudiado para las simulaciones FL – V.I. Ac– $sd_3 - ep_1$ (izquierda) y FL – V.I. Ac – $sd_4 - ep_1$ (derecha).

Se puede ver en las gráficas de la figura 22 que, principalmente para la simulación FL – V.I. Ac – $sd_3 - ep_1$, en bajas a moderadas concentraciones el cambio es gradual para todas las temperaturas, y los valores alcanzados son similares tanto a los resultados obtenidos en la Etapa I como en los estudios previos. Incluso para esta misma simulación, las concentraciones obtenidas para el sulfato son bastante similares a los obtenidos en los estudios previos. Aun así, en concentraciones moderadas a altas la estimación sigue siendo bastante sobre o subestimada, lo cual concuerda con lo discutido anteriormente acerca de la falta de data experimental que se tiene para el ajuste del modelo de Pitzer. Se obtuvo una simulación más con similares buenos resultados, la cual se presenta en la figura 23.

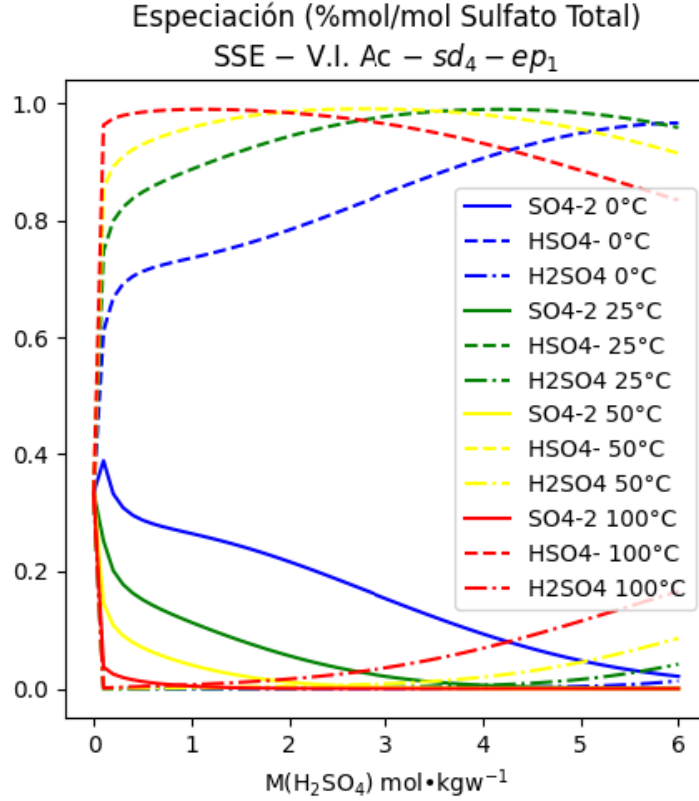


Figura 23: Estimación de la especiación en el rango estudiado para la simulación SSE – V.I. Ac – $sd_3 - ep_1$.

Finalmente, se estudió la implementación de los estimadores-M propuestos para el ajuste de los parámetros de la relación de Casteel – Amis, comparándolos también con la aplicación de SSE para construir la función objetivo. Se analizó también utilizando los mismos cuatro valores de sd_i y los tres valores de ep_j detallados en el anexo H, y los valores A y B para la relación de Casteel – Amis estipulados en el apartado 5.2. del presente trabajo de memoria, realizándose 24 optimizaciones por cada combinación de valor inicial y estimador-M utilizado. Para esto, se ajustaron dichos parámetros utilizando los resultados obtenidos en las simulaciones presentadas en las figuras 22 y 23, las cuales a partir de este punto se les entrega la siguiente nomenclatura:

- SIM 1: FL – V.I. Ac – $sd_3 - ep_1$ (Pitzer).
- SIM 2: FL – V.I. Ac – $sd_4 - ep_1$ (Pitzer).
- SIM 3: SE – V.I. Ac – $sd_3 - ep_1$ (Pitzer).

Los indicadores de las optimizaciones realizadas en este procedimiento se muestran en las tablas 45 a 50 del anexo H.

Se puede observar que, en primer lugar, utilizar SSE como estimador-M resultó en una no convergencia de todas las optimizaciones realizadas, siendo esta forma de construir la función objetiva incapaz de encontrar un set de parámetros para la relación de Casteel – Amis que logre estimar la conductividad iónica en el rango estudiado. Por otro lado, los estimadores-M FL y RE lograron encontrar sets de parámetros los cuales logran que el modelo converja en todas las optimizaciones realizadas. En los resultados presentados en el anexo H se puede observar cómo, en general, también se llega a un buen coeficiente de determinación, con todos llegando a un valor de $R^2 > 0,99$. De todas formas, el valor de $RMSE$ para todas las optimizaciones realizadas es mayor al obtenido tanto en los estudios previos como en la Etapa I, rondando entre valores de 1 a 20 aproximadamente lo cual, en el caso de la relación de Casteel – Amis, es más indicativo de un ajuste no muy bueno con los datos experimentales. Esto se debe a que, como se puede ver en la tabla 24 del anexo E, la conductividad iónica es la propiedad de la que más data experimental se tiene, además de tener el mayor rango de concentraciones en cada temperatura, por lo que es correcto decir que la data experimental disponible describe el rango estudiado mucho más ampliamente que la disponible para el modelo de Pitzer (actividad del agua) y las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR (densidad).

Los coeficientes de determinación para la conductividad iónica estimada en el rango estudiado obtenidos en la Etapa I y los estudios previos rondan valores de $R^2 \approx 0,998$, lo cual nuevamente parece ser el valor en el que se genera un ajuste muy bueno para las propiedades experimentales utilizadas para el ajuste de los parámetros. Al igual que en el modelo de Pitzer, se puede observar que cambios tan ligeros en el valor del coeficiente de determinación se ven reflejados significativamente en la estimación del valor de la propiedad (en este caso conductividad iónica) en el rango estudiado. Al observar las figuras 36 a la 38 en el anexo G se puede ver que con valores de coeficiente de determinación de $R^2 = 0,99806$ o $R^2 = 0,99809$ (tabla 12) la estimación de la conductividad iónica se ajusta muy bien en todas las temperaturas y concentraciones, mientras que observando la figura 29 en el anexo F, un valor de $R^2 = 0,99794$ ya indica desviaciones de la data experimental, especialmente en altas temperaturas y concentraciones como se puede ver en la curva de 98,9 ° C. De las simulaciones realizadas, los mayores valores de coeficiente de determinación rondan valores de $R^2 \geq 0,996$, las cuales presentan una estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado como las que se

muestran en los ejemplos de las figuras 24 y 25, cuyos coeficientes de determinación son $R^2 = 0,99613$ y $R^2 = 0,99609$, respectivamente.

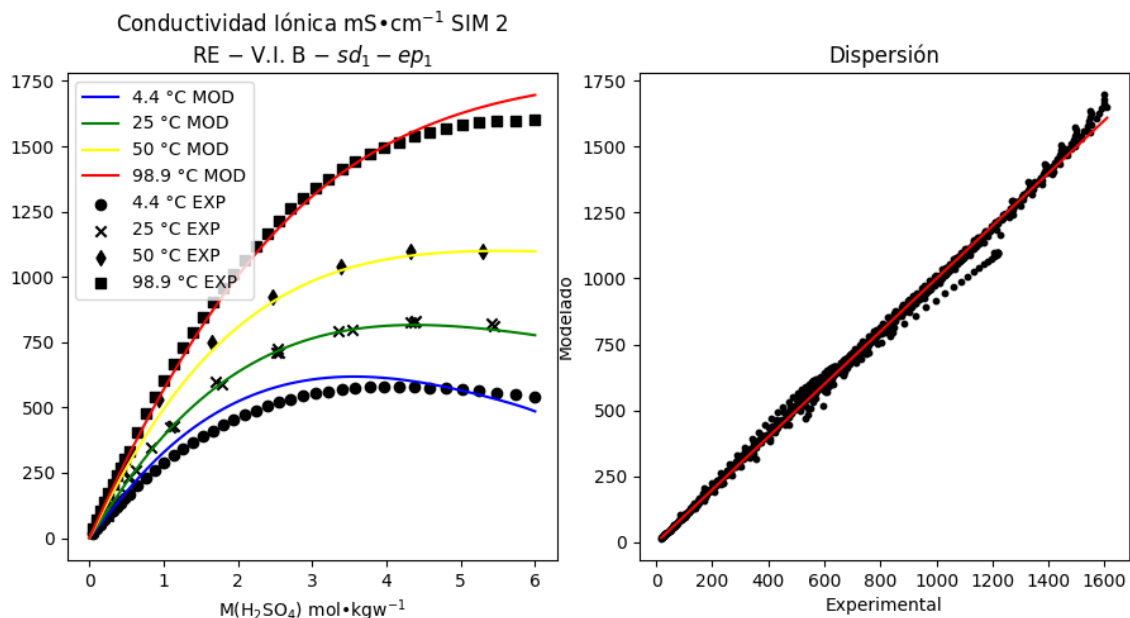


Figura 24: Estimación de κ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de κ (derecha) para SIM 2 utilizando RE - V.I. B - $sd_1 - ep_1$.

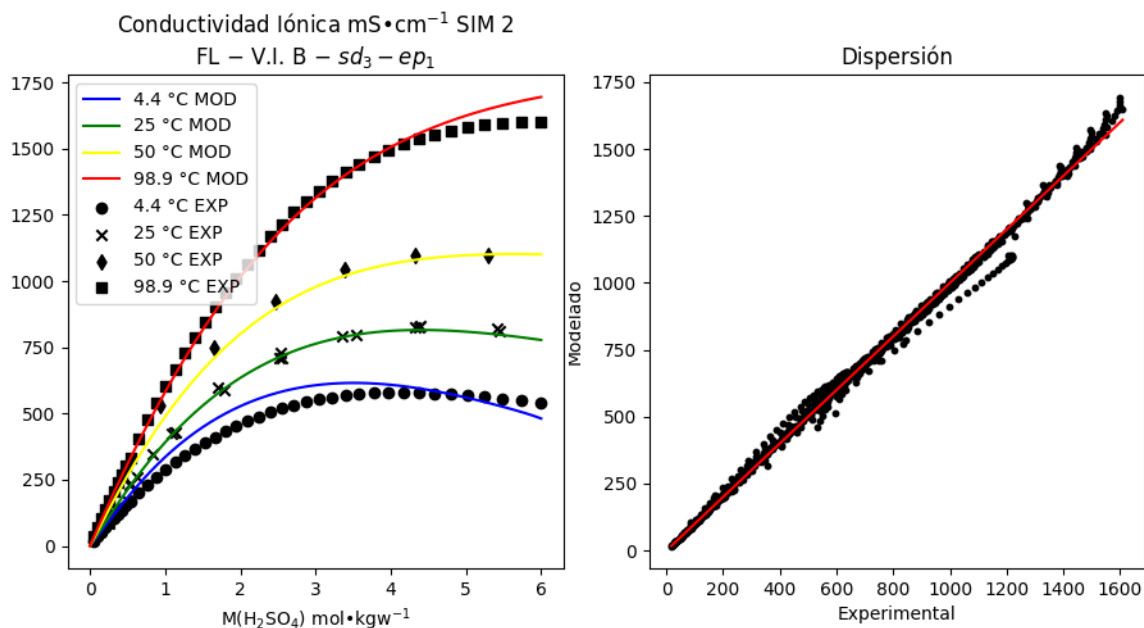


Figura 25: Estimación de κ (izquierda) en el rango estudiado y gráfica de dispersión de κ (derecha) para SIM 2 utilizando FL - V.I. B - $sd_3 - ep_1$.

Estas optimizaciones con buen coeficiente de determinación presentan también una menor capacidad para estimar adecuadamente el valor de la propiedad, en este caso conductividad iónica, en los extremos de temperatura, como sucede con las curvas de 4,4 y 98,9 ° C. En comparación con los estudios previos, se tiene una mejor estimación en bajas y moderadas concentraciones para la conductividad iónica en altas temperaturas, como se puede observar en la curva para 98,9 ° C manteniéndose el desajuste presente en altas concentraciones. Pero, la estimación para bajas temperaturas se ve afectada en todo el rango de concentración, como se puede observar en la curva para 4,4 ° C. Aun así, el ajuste no es tan bueno como el de la Etapa I, en donde es incluso mejor que el obtenido en los estudios previos.

Se puede destacar que solamente las simulaciones que utilizan los valores iniciales B alcanzan un coeficiente de determinación $R^2 \geq 0,996$, debido a estos ser una buena estimación de por si que fue alcanzada en los estudios previos, mientras que las simulaciones que utilizan los valores iniciales A si bien se pueden acercar mucho a este criterio, no lo alcanzan en ninguna ocasión. También se puede destacar que solamente los ajustes de los parámetros de optimización del modelo de Casteel – Amis realizados a la SIM 2 logran cumplir este criterio, y no la SIM 1 como podría esperarse ya que esta simulación posee los sets de parámetros tanto para el modelo de Pitzer como para las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR que mejor logran describir el sistema, lo cual se refuerza aún más al observar la gráfica de especiación que la SIM 1 genera (figura 20, izquierda).

Por otro lado, se puede observar que, en la gran mayoría de los casos, se obtienen mejores indicadores de ajuste cuando se utiliza un menor error de penalización, lo que podría indicar que un error de penalización muy grande hace que las partículas se alejen mucho de la zona del rango de búsqueda en donde se encuentra el mínimo global al momento de explorar este rango. Además, como los valores iniciales entregados al método PSO ya son una buena aproximación y de por si generan un buen ajuste, por lo que es más conveniente no hacer que las partículas exploren tan ampliamente todo el rango de búsqueda el cual, en el caso de la optimización de los parámetros de la relación de Casteel – Amis, es bastante amplio. Esto contrasta con el método de Pitzer, en el cual el valor del error de penalización no parece influir de la misma manera, debido a que el rango de valores que puede tomar la actividad del agua es muy pequeño en

comparación con el rango de valores que puede tomar la conductividad iónica, habiendo tres órdenes de magnitud entre el valor más bajo y el más alto.

Ya que la SIM 1 obtuvo los mejores resultados de especiación, esta simulación se escogió como el mejor resultado obtenido en esta etapa, y los valores de los parámetros se presentan en el anexo I. Para la relación de Casteel – Amis se escogió la optimización que obtuvo el mejor coeficiente de determinación, correspondiente a la gráfica de la figura 24.

6.3. Tiempo de cálculo.

En la Etapa I, se obtuvieron los tiempos de cálculos presentados en la tabla 13, considerando τ_1 el tiempo de cálculo para la optimización de los parámetros analíticos α_0 del modelo de Pitzer con la data experimental de actividad del agua a 25 °C, τ_2 el tiempo de cálculo para la optimización de los parámetros α_3 del modelo de Pitzer con la data experimental de actividad del agua al resto de temperaturas del rango estudiado, τ_3 el tiempo de cálculo para la optimización de los parámetros de la ecuación de estado EoS HKFmoRR con la data experimental de densidad, τ_4 el tiempo de cálculo para la optimización de los parámetros analíticos α_0 de la relación de Casteel – Amis con la data experimental de conductividad iónica a 25°C, y τ_5 el tiempo de cálculo para la optimización de los parámetros analíticos α_1 , α_2 y α_3 de la relación de Casteel – Amis con la data experimental de conductividad iónica al resto de temperaturas del rango estudiado.

Tabla 13: Tiempos de cálculo obtenidos en la Etapa I.

Simulación	τ_1 (min)	τ_2 (min)	τ_3 (min)	τ_4 (min)	τ_5 (min)	Total (min)
1	4,42	8,98	5,90	8,88	143,53	171,71
2	10,05	27,77	17,15	7,47	124,40	186,84
3	Sim 1	Sim 1	13,17	Sim 1	Sim 1	178,98
4	Sim 2	Sim 2	17,88	Sim 2	Sim 2	187,57
5	Sim 1	Sim 1	Sim 1	6,53	89,06	134,74
6	Sim 2	Sim 2	Sim 2	2,97	45,00	102,94
7	Sim 1	Sim 1	Sim 3	Sim 5	Sim 5	76,67
8	Sim 2	Sim 2	Sim 4	Sim 6	Sim 6	103,67
Promedio	7,24	18,38	13,53	6,53	89,06	134,74

Para la Etapa II, manteniendo la misma nomenclatura para los tiempos de cálculo, se obtuvieron los siguientes tiempos mínimos, máximos y promedio, considerando todas las simulaciones (convergentes y no convergentes) y todos los valores iniciales (A, B y Ac), para las optimizaciones realizadas con el modelo de Pitzer, los cuales se presentan en las tablas 14 y 15.

Tabla 14: Tiempos de cálculo τ_1 obtenidos en la Etapa II, para todas las simulaciones realizadas.

	τ_1 SSE (min)	τ_1 FL (min)	τ_1 RE (min)
Mínimo	1,07	1,82	1,14
Máximo	4,62	4,41	5,13
Promedio	2,48	2,85	2,63

Tabla 15: Tiempos de cálculo τ_2 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas.

	τ_2 SSE (min)	τ_2 FL (min)	τ_2 RE (min)
Mínimo	8,24	4,49	7,80
Máximo	38,51	44,28	35,81
Promedio	19,33	20,67	19,42

Se puede observar que, para τ_1 , los valores de los tiempos son consistentemente menores que los obtenidos en la Etapa I, llegando incluso a ser el tiempo máximo obtenido menor al tiempo menor obtenido en la etapa previa. Pero, por otro lado, para τ_2 no sucede lo mismo, siendo todos los valores promedio mayores que el promedio de τ_2 en la Etapa II. Esto sucede debido a que, en primer lugar, la cantidad de simulaciones en esta segunda etapa es considerablemente mayor, por lo que existe un mayor margen para el surgimiento de *outliers*. Por otro lado, al ser el método PSO un método no basado en gradientes, que se basa principalmente en la evaluación de parámetros aparentemente aleatorios, puede ocurrir que el criterio de detención estipulado se alcance muy rápidamente, haciendo que la optimización dure poco, o que no se alcance en mucho tiempo o se completen la cantidad total de iteraciones definida antes de que esto suceda, haciendo que la optimización dure mucho. Además, en cualquiera de estos dos casos, es probable también que se alcance un set de parámetros que resulte en un buen ajuste o en un mal ajuste e incluso en una no convergencia del modelo, como se puede observar en los resultados del anexo H, por lo que las probabilidades son muy variadas. Es por esto que, tomando solamente las optimizaciones realizadas con el rango acotado, las cuales en su totalidad alcanzaron buenos indicadores de ajuste y en su mayoría generaron una buena estimación de la actividad del agua en el rango estudiado, el escenario mejora considerablemente. En la tabla 15 se muestran los resultados solamente para las optimizaciones realizadas con el rango acotado, pudiéndose observar que en este caso tanto los tiempos máximos, mínimos y promedio de cada estimador M utilizado son menores que sus análogos de la Etapa I. Además, se puede observar que los estimadores RE y FL encuentran soluciones consistentemente en menor tiempo que SSE, y que todos los valores mínimos de tiempo están en este rango también.

Tabla 16: Tiempos de cálculo τ_2 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas, considerando solo el rango y valores acotados.

	τ_2 SSE (min)	τ_2 FL (min)	τ_2 RE (min)
Mínimo	8,24	4,49	7,80
Máximo	20,00	18,70	18,52
Promedio	13,94	10,93	12,43

En el caso de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR, en donde se utilizó solo SSE debido a que arrojaba de por sí buenos ajustes y estimaciones de la densidad en el rango estudiado, también se obtuvieron tiempos menores de cálculo, con un mínimo de $\tau_3 = 3,81$, un máximo de $\tau_3 = 13,49$ y un promedio de $\tau_3 = 8,55$.

Por último, para el ajuste de los parámetros de la relación de Casteel – Amis se obtuvieron los tiempos τ_4 y τ_5 para los ajustes realizados con los 3 estimadores-M evaluados y dos valores iniciales (A y B), que se presentan en las tablas 17 a 20.

Tabla 17: Tiempos de cálculo τ_4 obtenidos en la Etapa II para todas las optimizaciones realizadas con V.I. A.

	τ_4 SSE (min)	τ_4 FL (min)	τ_4 RE (min)
Mínimo	2,12	0,68	1,19
Máximo	4,97	3,40	2,33
Promedio	3,15	1,52	1,67

Tabla 18: Tiempos de calculo τ_4 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas con V.I. B.

	τ_4 SSE (min)	τ_4 FL (min)	τ_4 RE (min)
Mínimo	1,41	0,55	0,63
Máximo	4,05	1,27	1,18
Promedio	2,58	0,78	0,78

Tabla 19: Tiempos de calculo τ_5 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas con V.I. A.

	τ_5 SSE (min)	τ_5 FL (min)	τ_5 RE (min)
Mínimo	6,35	27,63	24,90
Máximo	7,65	64,52	65,06
Promedio	7,01	49,07	52,71

Tabla 20: Tiempos de calculo τ_5 obtenidos en la Etapa II para todas las simulaciones realizadas con V.I. B.

	τ_5 SSE (min)	τ_5 FL (min)	τ_5 RE (min)
Mínimo	5,9	9,27	22,16
Máximo	7,65	60,26	58,57
Promedio	6,96	33,99	38,85

Observando los tiempos de cálculo τ_4 y τ_5 obtenidos en la Etapa II se pueden observar dos aspectos principales. En primer lugar, los tiempos asociados al empleo de SSE como estimador-M no varían entre el uso de los valores iniciales A o B, a diferencia de los tiempos asociados al empleo de FL y RE como estimadores-M, en donde los valores iniciales B los tiempos son consistentemente menores, tanto para τ_4 y τ_5 . Esto se debe a que, como se discutió en el apartado anterior del presente trabajo de memoria, el set de valores iniciales ya entrega una buena estimación, por lo cual estos valores se encuentran más cerca del mayor mínimo del rango de búsqueda y por ende la optimización toma menos tiempo en alcanzar los parámetros que resulten en este mínimo. En segundo lugar, ninguna optimización de SSE logra encontrar un set de parámetros con los que la relación de Casteel – Amis converja, y estos son simplemente los tiempos que le toma a las optimizaciones cumplir el criterio de detención establecido. En segundo lugar.

También se destaca como las optimizaciones que si convergen (FL y RE como estimador-M) tienen un tiempo de cálculo consistentemente menor al de la Etapa I, de forma más notoria que los otros dos modelos estudiados, siendo los máximos τ_4 menores a los obtenidos en la etapa anterior, mientras que para τ_5 todos los tiempos máximos son menores al tiempo promedio obtenido en la etapa anterior, y el tiempo mínimo siendo casi la mitad del tiempo mínimo obtenido en la etapa anterior.

El tiempo total para la optimización en la Etapa II se calcula considerando la suma de los tiempos obtenidos para el ajuste de parámetros de Pitzer utilizando V.I. Ac, el tiempo de ajuste de parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR considerando solo el uso de SSE y el mejor valor obtenido entre V.I. A y V.I. B (por la similitud entre los resultados de ambos), y el tiempo del ajuste de los parámetros de la relación de Casteel – Amis utilizando V.I. B (debido a que tiene resultados mas favorables). Se calcula un tiempo total para el uso de los tres estimadores-M, obteniendo un promedio de $\tau_{total} = 34,71$ para SSE, $\tau_{total} = 57,1$ para FL y $\tau_{total} = 63,24$.

6.4. Comparación de resultados.

Observando los resultados obtenidos para los 5 ajustes individuales de parámetros, en ambas etapas y utilizando ambos métodos, es posible establecer que tanto el acople PHREEQC – PEST (Etapa I) y PHREEQC – Python (Etapa II) son metodologías competentes para el ajuste de parámetros de los modelos empleados para describir un sistema binario de ácido sulfúrico y agua. De todas formas, existen diferencias entre ambos métodos de optimización que pueden influir tanto en la eficiencia computacional como en el nivel de ajuste de los modelos integrados y, por consiguiente, su capacidad de estimar tanto las propiedades físicas mencionadas como la especiación en el sistema dentro del rango estudiado.

Por un lado, el *software* PEST, el cual emplea el método de Levenberg – Marquadt, mostró una muy buena capacidad de ajuste del modelo, convergiendo en cada una de las 8 simulaciones realizadas en la Etapa I lo que resultó en una muy buena estimación de a_w , ρ y κ en todo el rango estudiado, lo cual se puede observar en las gráficas del anexo G. Esto se puede explicar debido a que al ser un método basado en gradientes y que, debido a los resultados obtenidos en estudios previos, para el proceso de optimización y ajuste de parámetros realizado en el presente trabajo de memoria se contó con una buena estimación de los valores que pueden tomar los parámetros, lo cual puede no siempre ser el caso. Aun así se logró llegar a buenos ajustes, pero los altos tiempos de cálculo y los cambios de criterios de detención que fue requerido implementar indican que, debido a la alta no linealidad de los tres modelos estudiados, un método basado en gradientes como el de Levenberg – Marquadt no fue del todo eficiente en la búsqueda de los parámetros. Además, la utilización de este método presentó dos grandes problemas: En primer lugar, PEST es muy sensible a desviaciones de parámetros que generen convergencia dentro de los modelos integrados en PHREEQC, a los cuales es muy probable alcanzar en un proceso iterativo de optimización de parámetros por lo que, en sistemas distintos con un mayor número de especies iónicas involucradas y que no se tengan referencias bibliográficas de rangos estimados de valores que pueden tomar los parámetros como en el caso del presente trabajo de memoria, la optimización puede detenerse antes de finalizar, lo cual no permitiría llegar a resultados. En segundo lugar, el tiempo de cálculo es considerable, llegando a tomar hasta más de 3 horas en alcanzar resultados que, aunque pueden ser buenos, en una posible aplicación industrial si el objetivo es obtener resultados en tiempo real, terminarían por no ser útiles de todas formas, ya que en procesos de lixiviación la concentración varía

considerablemente. Esto sumado al hecho de que en el caso más complejo analizado en el presente trabajo de memoria se cuentan con 802 puntos experimentales para el ajuste y solo cinco especies iónicas consideradas en el sistema, lo cual es muy bajo en comparación con la data generada en procesos industriales reales, por lo que en dicho caso se pueden esperar tiempos de cálculo mucho mayores.

Por otro lado, al replicar la metodología utilizando las herramientas disponibles en un lenguaje computacional de alto nivel como Python, implementando el método PSO para el ajuste de los parámetros, se pudo observar que para todos los modelos estudiados el tiempo de cálculo disminuye considerablemente para todos los modelos estudiados, y para dos de estos tres modelos (Pitzer y EoS HKFmoRR) se obtienen resultados con coeficientes de determinación comparables y con valores de *RMSE*R menores en hasta dos órdenes de magnitud. Aun así, al ser este un método metaheurístico y no basado en gradientes, un porcentaje considerable de las simulaciones realizadas en la Etapa II, cuyos indicadores de ajuste se muestran en el anexo H, no logran estimar adecuadamente el valor de a_w , ρ y κ en el rango estudiado pese a que los sets de parámetros obtenidos para los modelos generen convergencia de los modelos integrados en PHREEQC. De todas formas, al utilizar un lenguaje computacional de alto nivel existe una amplia gama de métodos de optimización como PSO, y también un mayor control sobre aspectos del método de optimización seleccionado como el cambio del estimador-M utilizado para construir la función objetivo a minimizar, como los aplicados en el presente trabajo de memoria, *Redescending Error* y *Fair Loss*, los cuales mejoraron significativamente la eficiencia computacional de la optimización en comparación con la suma de errores cuadráticos (SSE), que es el estimador que utiliza PEST. La implementación de PSO en Python permite también una mayor libertad sobre la definición de los rangos de búsqueda y la resistencia a errores entregados por PHREEQC, lo cual resulta en un proceso más eficiente, como se muestra en la diferencia de los resultados para el modelo de Pitzer entre las optimizaciones realizadas con V.I. A o B y V.I. Ac.

De todas formas, hay un aspecto crucial que se vislumbró durante la realización del presente trabajo de memoria, que afecta significativamente la validez del procedimiento estudiado (uso de PHREEQC para cálculos y a_w , ρ y κ como datos experimentales) sin importar el método de optimización empleado. Como se mencionó anteriormente, el modelo de Pitzer es el más

influyente en la especiación estimada con los parámetros que se obtengan en la optimización, debido a que describe la actividad de las especies y por ende su concentración disponible real. Es además el modelo que presenta una mayor no linealidad, consistiendo en 16 ecuaciones por especie (ecuaciones (29) a (44) en el anexo B) y dependiendo de 24 variables en total (12 valores de α_0 y 12 valores de α_3 para 12 parámetros de Pitzer distintos), pero también la actividad del agua, utilizada para ajustar este modelo, es la propiedad experimental de la que menor data empírica se tiene y con un menor rango, como se explicó anteriormente y se puede observar en la tabla 22 del anexo E.

Pero, considerando como referencia la gráfica de especiación obtenida en estudios previos que se muestra en la figura 27 del anexo F, los resultados obtenidos tanto en la Etapa I como en la Etapa II para la estimación de la especiación en el rango estudiado no logran el mismo comportamiento, como se ve en las gráficas de la figura 9 (Etapa I) y las gráficas de las figuras 22 y 23 (Etapa II). La presencia de cada especie concuerda con los resultados de los estudios previos en ambos casos, pero el cambio de concentraciones a medida que aumenta la concentración molal de ácido sulfúrico inicial es más lineal y/o en altas concentraciones se sobre o subestiman las concentraciones de sulfato, bisulfato y ácido sulfúrico neutro. Esto se debe a que los valores encontrados para los parámetros analíticos α_0 y α_3 en ambas etapas son mayores en órdenes de magnitud a los encontrados en los estudios previos, generando una diferencia más marcada de la real en las diferencias de concentraciones entre las especies iónicas, especialmente entre el sulfato y el bisulfato a altas concentraciones. Esta diferencia de valores es mucho más notoria en los parámetros analíticos α_3 , como se puede ver en las tablas 31 a 34 del anexo G (Etapa I) y la tabla 51 (Etapa II) comparando con los valores obtenidos en estudios previos (tabla

Considerando esto, y observando los valores de los indicadores obtenidos en ambas etapas, es posible suponer que los parámetros encontrados en los estudios previos para el modelo de Pitzer corresponden a un mínimo local y no a un mínimo global en relación a la data experimental disponible para el ajuste, lo cual no es lo que los métodos de optimización buscan al momento de ajustar parámetros en procesos iterativos. Esto concuerda con la alta no linealidad del modelo de Pitzer, que conlleva a una existencia de una gran cantidad de mínimos locales, los cuales pueden resultar en buenos valores de indicadores, pero generando gráficas de especiación totalmente distintas. Además, el menor valor de los *RMSE* encontrados para todas las

simulaciones de las etapas I y II concuerda también con que los parámetros encontrados en estudios previos corresponden a mínimos locales en relación a la data experimental disponible.

Por otro lado, es importante destacar que, en el trabajo realizado en estudios previos, la validación de los parámetros obtenidos para el modelo de Pitzer fue realizada solo con una comparación de los valores obtenidos en fuentes bibliográficas, en las que el ajuste fue realizado en base a otras propiedades y/o en otros sistemas en los que participan las especies iónicas del sistema binario ácido sulfúrico y agua. Si bien esto puede ser adecuado en análisis de sistemas binarios o ternarios más simples como el estudiado en el presente trabajo de memoria, al momento de aplicar esta metodología en sistemas reales de procesos de lixiviación en donde interactúan múltiples compuestos iniciales como distintos tipos de minerales y los productos que estos generan al reaccionar con el solvente, que puede ser distinto también del ácido sulfúrico, puede no haber referencias bibliográficas que permitan realizar una validación de esta manera, impidiendo la replicabilidad y escalabilidad de esta metodología.

En relación con las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR y sus parámetros, se puede observar que este modelo, es mucho menos no lineal, consistiendo solamente de dos ecuaciones por especie (ecuaciones (45) y (46) del anexo C) y dependiendo de 10 variables, la menor cantidad de las tres estudiadas. Es por esto que tanto en la Etapa I como en la Etapa II los valores de los parámetros se encuentran en su mayoría dentro de ordenes de magnitud similares, siendo los parámetros b_1 los más influyentes, los cuales todos tienen valores similares como se puede observar en la tabla 4 para los estudios previos, las tablas 27 a 30 del anexo G para la Etapa I, y la tabla 52 del anexo I para la etapa II.

Finalmente, para la relación de Casteel – Amis se pudo observar en base a los resultados obtenidos que los parámetros de este modelo (k_{max} , μ , α y β) tienen una baja dependencia de la temperatura, ya que aun cuando todas las estimaciones de la conductividad iónica en el rango estudiado tienen un similar buen ajuste, los valores e α_0 muy similares tanto en las etapas I y II del presente trabajo de memoria como en los valores encontrados en estudios previos, mientras que los parámetros α_1 , α_2 y α_3 varían considerablemente su valor entre cada set de parámetros, como se puede observar en la tabla 3 para los estudios previos, las tablas 34 a 37 del anexo G para la Etapa I y la tabla 53 para la Etapa II.

7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos empleando el método de optimización basado en gradientes de Levenberg – Marquadt y el método metaheurístico no basado en gradientes PSO, es posible establecer que ambos métodos de optimización son capaces de modelar termodinámicamente un sistema binario de ácido sulfúrico y agua utilizando modelos integrado en el *software* PHREEQC, pero con diferencias clave en su implementación. Ambas metodologías fueron comparadas con los resultados de estudio previos, la cual utilizó también PHREEQC y PEST.

Se puede concluir también que la metodología de emplear PHREEQC con un método matemático de optimización en base al ajuste de parámetros de modelos químicos es eficiente para modelar un sistema termodinámico binario, debido al buen ajuste que se obtiene para la estimación de los valores de propiedades físicas utilizadas para la data experimental. El ajuste de la actividad del agua calculada con el modelo de Pitzer alcanza un coeficiente de determinación de $R^2 > 0,998$ con ambos acoples realizados, mientras que las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR alcanzan un coeficiente de determinación $R^2 > 0,994$ y la relación de Casteel – Amis alcanza valores de $R^2 > 0,998$ para el acople de PHREEQC con PEST y $R^2 > 0,996$ para el acople de PHREEQC con PSO en Python.

Por otro lado, en lo que respecta al tipo de método de optimización empleado, se concluye que PEST (método de Levenberg – Marquadt) ofrece una menor dependencia de los valores iniciales y rangos de búsqueda definidos para la optimización, en comparación con el método PSO, como se puede ver en los resultados de la Etapa I comparados con la Etapa II, donde para el modelo de Pitzer, el más no lineal de los tres modelos usados, el rango de búsqueda es mayor y se llegó a estimaciones favorables independientemente del valor inicial utilizado, mientras que para la etapa II fue necesario introducir un tercer valor inicial. Aún así, PSO reduce considerablemente el tiempo de cálculo, además de que puede ser programado para continuar con la optimización, aunque PHREEQC presente error en la simulación asociada a cada iteración del proceso de optimización, lo cual se observa en los tiempos obtenidos, donde el tiempo total promedio obtenido para las cinco simulaciones independientes estuvo entre 34,71 y 63,24 minuto para la Etapa II, y 76,7 y 187,57 para la Etapa I.

Finalmente, se concluye que la elección de data experimental no es del todo robusta, debido a que si bien se logra estimar la especiación en el sistema utilizando la data de actividad del agua,

densidad y conductividad iónica, con buenos ajustes para estas propiedades, cambios pequeños en el valor numérico de cada parámetro generan grandes diferencias en la estimación de la concentración molal de cada especie iónica, aún cuando se mantienen buenos ajustes para las propiedades de las cuales si se utiliza data experimental.

8. REFERENCIAS

- Bhandari, B., & Adhikari, B. (2008). Water activity in food processing and preservation. In X. D. Chen & A. S. Mujumdar (Eds.), *Drying Technologies in Food Processing* (pp. 55–89). Blackwell Publishing Ltd.
- Burt, B. C. (1904). CXXXVII.—The vapour pressure of sulphuric acid solutions and the molecular condition of sulphuric acid in concentrated solution. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 85(0), 1339–1354. <https://doi.org/10.1039/CT9048501339>
- Campbell, A. N., Kartzmark, E. M., Bisset, D., & Bednas, M. E. (1953). THE CONDUCTANCES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SULPHURIC ACID AT 50° AND 75°. *Canadian Journal of Chemistry*, 31(4), 303–305. <https://doi.org/10.1139/v53-044>
- Casteel, J. F., & Amis, E. S. (1972). Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 17(1), 55–59. <https://doi.org/10.1021/jc60052a029>
- Clerc, M., & Kennedy, J. (2002). The particle swarm - explosion, stability, and convergence in a multidimensional complex space. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6(1), 58–73. <https://doi.org/10.1109/4235.985692>
- Codelco Educa. (n.d.). *El proceso productivo del cobre*. Retrieved August 16, 2025, from https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/proceso_productivo.html
- Codelco Educa. (2019). *Lixiviación “El riego.”*
- Collins, E. M. (1933). The Partial Pressure of Water in Equilibrium with Aqueous Solutions of Sulfuric Acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 37(9), 1191–1203. <https://doi.org/10.1021/j150351a009>
- Comisión Chilena del Cobre. (2024). *Informe de Tendencias del Mercado del Cobre: Proyecciones 2024-2025 Segundo trimestre de 2024*.
- Darling, H. E. (1964). Conductivity of Sulfuric Acid Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 9(3), 421–426. <https://doi.org/10.1021/jc60022a041>
- Doherty, J. (2010). *PEST: Model Independent Parameter Estimation*.
- Fuentes, A., & Casas, J. (2023). Thermochemical and Ionic Speciation Modeling of the Aqueous Sulfuric Acid System Up to 6 Molal and 0–100 °C. *Journal of Solution Chemistry*, 52. <https://doi.org/10.1007/s10953-023-01304-0>
- Grupo Minero Las Cenizas. (n.d.). *Faena Franke*. Retrieved August 16, 2025, from https://www.cenizas.cl/faenas_oficinas/faena-franke/
- Guiachetti Torres, D. A. (2011). *Consumo de Ácido Sulfúrico y Cinética de Lixiviación de un Mineral Oxidado de Cobre* [Memoria de pregrado, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas]. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/104139>

- Haase, R., Sauermann, P.-F., & Dücker, K.-H. (1966). *Leitfähigkeiten konzentrierter Elektrolytlösungen*. 48(3_4), 206–212. https://doi.org/doi:10.1524/zpch.1966.48.3_4.206
- Harvie, C., Møller, N., & Weare, J. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta - GEOCHIM COSMOCHIM ACTA*, 48, 723–751. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90098-X)
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., & Flowers, G. C. (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *American Journal of Science*, 281(10), 1249–1516. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>
- Holguín Quiñones, S., & Estrada Guerrero, J. M. D. (2009). *El oxígeno, el azufre y teorías de ácido-base*. Universidad Autónoma Metropolitana.
- Hovey, J. K., & Hepler, L. G. (1990). Thermodynamics of sulphuric acid: apparent and partial molar heat capacities and volumes of aqueous HSO from 10–55 °C and calculation of the second dissociation constant to 350 °C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(16), 2831–2839. <https://doi.org/10.1039/FT9908602831>
- Ivensys Foxboro. (1999). *Conductivity ordering guide*. <https://www.kebuna.com/share-files/public/Lain-Lain-Misc/Table-Of-Conductivity-vs-Concentration-For-Common-Solutions-EXW-Foxboro-1999.pdf>
- Kadlec, P., Gabrys, B., & Strandt, S. (2009). Data-driven Soft Sensors in the process industry. *Computers & Chemical Engineering*, 33(4), 795–814. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2008.12.012>
- Kennedy, J., & Eberhart, R. (1995). Particle swarm optimization. *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, 4, 1942–1948 vol.4. <https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968>
- Klein, C., & Dutrow, B. (2007). *Manual of Mineral Science*. Wiley. <https://books.google.cl/books?id=6XcPMx8rY58C>
- Larson, J. W., Zeeb, K. G., & Hepler, L. G. (1982). Heat capacities and volumes of dissociation of phosphoric acid (1st, 2nd, and 3rd), bicarbonate ion, and bisulfate ion in aqueous solution. *Canadian Journal of Chemistry*, 60(16), 2141–2150. <https://doi.org/10.1139/v82-306>
- Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2), 164–168. <http://www.jstor.org/stable/43633451>
- Lobo, V. M. M., & Quaresma, J. L. (1990). Handbook of electrolyte solutions (Physical sciences data, vol. 41): Elsevier, Amsterdam, 1989 (ISBN 0-444-988847-5). xii + 1168 pp. (Part

- A), xii + 1186 pp. (Part B). Price Dfl. 1400.00. *Analytica Chimica Acta*, 237, 512. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83965-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83965-3)
- Marquardt, D. W. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431–441. <https://doi.org/10.1137/0111030>
- Miranda, L. J. (2018). PySwarms: a research toolkit for Particle Swarm Optimization in Python. *Journal of Open Source Software*, 3(21), 433. <https://doi.org/10.21105/joss.00433>
- Müller, M. (2022). *PhreeqPy: Python tools for PHREEQC* (0.5.1). <https://www.phreeqpy.com/phreeqpy.pdf>
- Myhre, C. E. L., Nielsen, C. J., & Saastad, O. W. (1998). Density and Surface Tension of Aqueous H₂SO₄ at Low Temperature. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(4), 617–622. <https://doi.org/10.1021/je980013g>
- Nicholson, B., Lopez-Negrete, R., & Biegler, L. (2014). On-line state estimation of nonlinear dynamic systems with gross errors. *Computers & Chemical Engineering*, 70, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.11.018>
- Parkhurst, D., & Appelo, T. (2013). *Parkhurst DL, Appelo CAJ (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap A43, p 497. Available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43.*
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268–277. <https://doi.org/10.1021/j100621a026>
- Polling, B. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Rowley, R. L., & Wilding, W. V. (2007). Physical and chemical data. In *Perry's chemical engineers' handbook* (8th ed.). McGraw-Hill.
- Przepiera, A., & Zielenkiewicz, A. (2000). Apparent molar volumes of aqueous solution in the *MnSO₄ + H₂SO₄* system. 48, 266–272.
- Rhodes, F. H., & Barbour, C. B. (1923). The Viscosities of Mixtures of Sulfuric Acid and Water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 15(8), 850–852. <https://doi.org/10.1021/ie50164a033>
- Rosemount Analytical Inc. (2010). *Conductance data for commonly used chemicals*. <https://www.emerson.com/documents/automation/manual-conductance-data-for-commonly-used-chemicals-en-68896.pdf>
- Samans, C. H. (1949). *Engineering Metals and Their Alloys*. Macmillan Company. <https://books.google.cl/books?id=VusDAQAAIAAJ>
- Uesaka, T. (2001). Dimensional stability and environmental effects on paper properties. In R. E. Mark, C. Habeger, J. Borch, & M. Bruce Lyne (Eds.), *Handbook of Physical Testing of Paper: Vol. Vol. 1* (2nd ed., pp. 135–192). CRC Press.

- Wilson, R. E. (1921). Humidity Control by Means of Sulfuric Acid Solutions, with Critical Compilation of Vapor Pressure Data. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 13(4), 326–331. <https://doi.org/10.1021/ie50136a022>
- Zaytsev, I. D., & Aseyev, G. G. (1992). *Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes*. Taylor & Francis. <https://books.google.cl/books?id=XJkALTxffGUC>
- Zumdahl, S. S., & Zumdahl, S. A. (2013). *Chemistry*. Cengage Learning. <https://books.google.cl/books?id=LSMLAAAAQBAJ>

9. ANEXOS

9.1. Anexo A: Descripción del sistema binario agua – ácido sulfúrico.

En base a las especies iónicas presentes en las ecuaciones (1), (2) y (3), se plantearon en primer lugar las expresiones que describen la concentración total de los compuestos en solución (ácido sulfúrico y agua) $TOT X_j$, y la constante de equilibrio de las reacciones de especiación planteadas para el sistema binario K_A^0 .

$$TOT X_j = \sum_{i=1}^{N_{sp}} v_i m_i \quad (26)$$

$$K_A^0 = \prod a_i^{\pm v_i} \quad (27)$$

Luego, se aplicó el modelo de Pitzer, detallado en el Anexo B, para interacción iónica en soluciones, el cual expresa el coeficiente de actividad (γ) de los iones involucrados en la solución en función de parámetros asociados al tipo de ion (catión, anión, neutro) y las interacciones entre estos. (Pitzer, 1972). Además, para la validación del método utilizado para obtener la especiación se plantearon dos modelos adicionales que permiten describir dos propiedades físicas de la solución. En primer lugar, se planteó un método para estimar la densidad (ρ) de la solución en función a la densidad del agua pura (ρ_w) y la molalidad (m_i), peso molecular (PM_i) y volumen molar ($\tilde{V}_i$) de cada especie.

$$\rho = \rho_w \frac{1000 + \sum m_i PM_i}{1000 + \rho_w \sum m_i \tilde{V}_i} \quad (28)$$

Los valores de volumen molecular $\tilde{V}_i$ de cada especie presente en el sistema fue obtenido mediante la Ecuación de Estado revisión de Helgeson-Kirkham-Flowers (EOS HKFmoRR), la cual se presenta en el Anexo C. En segundo lugar, se plantea el modelo de Relación de Casteel-Amis para describir la conductividad iónica (k) de la solución en un sistema binario, la cual se explica más en detalle en el Anexo D.

9.2. Anexo B: Modelo de Pitzer.

El modelo de Pitzer describe el coeficiente de actividad de cada especie iónica, y fue aplicado por J. Casas y A. Fuentes de la siguiente forma. (Fuentes & Casas, 2023) (Pitzer, 1973)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) \\ & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} \\ & + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{nMa} \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa} \right) \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} \\ & + \sum_n \sum_c m_n m_c \zeta_{ncX} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\ln \gamma_N = 2 \sum_n m_n \lambda_{Nn} + 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} \quad (31)$$

Donde los subscritos c/c' , a/a' y n/n' se refieren a los cationes, aniones y especies neutras, respectivamente. Los subscritos M , X y N también hacen referencia a los cationes, aniones y especies neutras, pero denotando la especie en particular para la cual se esté estimando su coeficiente de actividad γ .

El parámetro F se define como:

$$\begin{aligned} F = & -A^\phi \left(\frac{I^{0.5}}{1 + 1.2I^{0.5}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2I^{0.5}) \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \end{aligned} \quad (32)$$

El parámetro Z se define como:

$$Z = \sum |z_i| m_i \quad (33)$$

Luego, los parámetros que representan las interacciones entre iones, B_{ij} , B'_{ij} , B_{ij}^ϕ , C_{ij} , Φ_{ij} , λ_{ij} , ψ_{ijk} y ζ_{ijk} son definidos de la siguiente manera:

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} g(-\alpha_A I^{0,5}) + \beta_{ij}^{(2)} g(-\alpha_B I^{0,5}) \quad (34)$$

$$B'_{ij} = \frac{(\beta_{ij}^{(1)} g'(\alpha_A I^{0,5}) + \beta_{ij}^{(2)} g'(\alpha_B I^{0,5}))}{I} \quad (35)$$

$$B_{ij}^\phi = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha_A I^{0,5}) + \beta_{ij}^{(2)} \exp(-\alpha_B I^{0,5}) \quad (36)$$

Donde g y g' son funciones definidas de la siguiente forma:

$$g(x) = 2 \left(\frac{1 - (1 - x) \exp(-x)}{x^2} \right) \quad (37)$$

$$g'(x) = -2 \left(\frac{1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2}\right) \exp(-x)}{x^2} \right) \quad (38)$$

$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^\phi}{2|z_i z_j|^{0,5}} \quad (39)$$

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) + I {}^E \theta'_{ij} \quad (40)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) \quad (41)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E \theta'_{ij}(I) \quad (42)$$

El modelo de Pitzer también relaciona la actividad del agua a_w con el coeficiente osmótico ϕ .

$$\ln \phi = -\frac{a_w}{55,5} \sum v_i m_i \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \frac{2}{\sum m_i} \left(-\frac{A^\phi I^{0,5}}{1 + 1,2 I^{0,5}} + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}^\phi \right. \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) \\ & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{aa'c} \right) + \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} \\ & + \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \\ & \left. + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} \right) \end{aligned} \quad (44)$$

9.3. Anexo C: Ecuaciones de estado revisión de Helgeson-Kirkham-Flowers (EoS HKFmoRR).

Según la ecuación de estado termodinámica propuesta por los autores, el volumen molar $\tilde{V}_i$ de una especie puede ser estimado como se muestra en la ecuación (45)

$$\tilde{V}_i = \tilde{V}_i^0 + 0,5z_i^2 A_v \frac{I^{0,5}}{1 + a_i B_v I^{0,5}} + \left(b_{1,i} + \frac{b_{2,i}}{T - 228} + b_{3,i}(T - 228) \right) I^{b_{4,i}} \quad (45)$$

El término $\tilde{V}_i^0$ se refiere al volumen molar en dilución infinita de la especie i , y se estima como se muestra en la ecuación (46)

$$\tilde{V}_i^0 = 41,48 \left(0,1a_{1,i} + \frac{100a_{2,i}}{2600 + P_{bar}} + \frac{a_{3,i}}{T - 228} + \frac{10^4 a_{4,i}}{(2600 + P_{bar})(T - 228)} - \omega_i \frac{\partial \varepsilon_r^{-1}}{\partial P_{bar}} \right) \quad (46)$$

Siendo $a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $a_{3,i}$, $a_{4,i}$, $b_{1,i}$, $b_{2,i}$, $b_{3,i}$, $b_{4,i}$ y ω_i parámetros adimensionales característicos de cada especie en cuestión, los cuales se obtienen ajustando con datos experimentales. (Helgeson et al., 1981)

9.4. Anexo D: Relación de Casteel Amis

La relación de Casteel-Amis es un modelo que permite describir la conductividad iónica κ de una solución binaria en función a la fuerza iónica (I) y a cuatro parámetros ajustables de carácter empírico: La conductividad iónica máxima κ_{max} , la concentración correspondiente μ , y los parámetros α y β los cuales no tienen significado físico. (Casteel & Amis, 1972)

$$\frac{\kappa}{\kappa_{max}} = \left(\frac{I}{\mu} \right)^\alpha \exp \left(\beta(I - \mu)^2 - \alpha \frac{I - \mu}{\mu} \right) \quad (47)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (48)$$

9.5. Anexo E: Fuentes de data experimental utilizada para el ajuste de parámetros del sistema.

Tabla 21: Data experimental utilizada para el ajuste de parámetros.

Propiedad	Rango de concentración de Ácido Sulfúrico.	Rango de temperatura	Fuente
p_w	24,9 – 95,94 %p/p	55 – 235 °C	(Burt, 1904)
$\frac{p_w}{p_w^0}$	5 – 80 %p/p	0 – 75 °C	(Wilson, 1921)
p_w	29,90 – 65,47 %p/p	24,41 – 135,6 °C	(Collins, 1933)
$\frac{p_w}{p_w^0}$	10 – 75 %p/p	0 – 75 °C	(Uesaka, 2001)
p_w	10 – 100 %p/p	0 – 350 °C	(Polling et al., 2007)
a_w	5 – 80 %p/p	5 – 50 °C	(Bhandari & Adhikari, 2008)
ρ	5 – 99,6 %p/p	0 – 75 °C	(Rhodes & Barbour, 1923)
ρ	5 – 95 %p/p	50 – 75 °C	(Campbell et al., 1953)
ρ	4 – 72 %p/p	0 – 50 °C	(Haase et al., 1966)
ρ	0,0520 – 0,5628 molal	25 °C	(Larson et al., 1982)
ρ	0,1035 – 1,0127 molal	10 – 55 °C	(Hovey & Hepler, 1990)
ρ	4 – 100 %p/p	0 – 200 °C	(Zaytsev & Aseyev, 1992)
ρ	12,3 – 76,5 %p/p	221 – 306 K	(Myhre et al., 1998)
ρ	3,0991 – 7,0913 molal	25 – 45 °C	(Przepiera & Zielenkiewicz, 2000)
κ	0,5 – 99 %p/p	0 – 240 °F	(Darling, 1964)
κ	0 – 95 %mol/mol	25 – 155 °C	(Lobo & Quaresma, 1990)
κ	0,0001 – 100 %p/p	25 °C	(Ivensys Foxboro, 1999)
κ	5 – 100 %p/p	25 °C	(Rosemount Analytical Inc., 2010)

Esta data fue recopilada por Fuentes y Casas y utilizada en sus estudios (Fuentes & Casas, 2023). La misma data fue utilizada para el procedimiento realizado en el presente trabajo de memoria.

Se recopilaron un total de 165 datos experimentales para la actividad del agua, 332 puntos experimentales para la densidad y 802 puntos experimentales para la conductividad iónica. A continuación, se muestra un desglose de la data para cada propiedad, presentado en saltos de 5 °C, incluyendo las temperaturas con una variación de $\pm 2,5$ °C en cada nivel.

Tabla 22: Desglose de datos experimentales para la actividad del agua.

T (°C)	N ° Datos	Rango $M_{H_2SO_4}$	T (°C)	N ° Datos	Rango $M_{H_2SO_4}$
0	15	0,537 – 5,490	55	1	4,349
5	7	0,537 – 5,490	60	4	1,133 – 4,370
10	10	0,537 – 5,490	65	1	4,349
15	0	–	70	6	1,133 – 5,621
20	15	0,537 – 5,490	75	11	0,537 – 5,621
25	19	0,537 – 5,490	80	6	2,549 – 5,631
30	16	0,537 – 5,490	85	4	3,384 – 5,621
35	2	4,349	90	6	2,549 – 5,621
40	11	0,537 – 5,490	95	4	3,384 – 5,621
45	1	4,349	100	4	2,549 – 4,360
50	22	0,537 – 5,490			

Tabla 23: Desglose de datos experimentales para la densidad.

T (°C)	N ° Datos	Rango $M_{H_2SO_4}$	T (°C)	N ° Datos	Rango $M_{H_2SO_4}$
0	23	0,417 – 5,735	55	17	0,104 – 5,735
5	11	0,417 – 5,735	60	9	0,425 – 5,735
10	27	0,104 – 5,735	65	9	0,425 – 5,735
15	11	0,425 – 5,735	70	9	0,425 – 5,735
20	19	0,417 – 5,735	75	20	0,425 – 5,735
25	45	0,052 – 5,735	80	9	0,425 – 5,735
30	18	0,417 – 5,735	85	9	0,425 – 5,735
35	11	0,425 – 5,735	90	9	0,425 – 5,735
40	25	0,104 – 5,735	95	9	0,425 – 5,735
45	11	0,425 – 5,735	100	9	0,425 – 5,735
50	26	0,417 – 5,735			

Tabla 24: Desglose de datos experimentales para la conductividad iónica.

T (°C)	N ° Datos	Rango $M_{H_2SO_4}$	T (°C)	N ° Datos	Rango $M_{H_2SO_4}$
0	0	–	55	42	0,051 – 5,988
5	42	0,051 – 5,988	60	42	0,051 – 5,988
10	42	0,051 – 5,988	65	49	0,051 – 5,988
15	42	0,051 – 5,988	70	42	0,051 – 5,988
20	42	0,051 – 5,988	75	42	0,051 – 5,988
25	65	0,051 – 5,988	80	42	0,051 – 5,988
30	42	0,051 – 5,988	85	0	–
35	0	–	90	42	0,051 – 5,988
40	42	0,051 – 5,988	95	42	0,051 – 5,988
45	42	0,051 – 5,988	100	46	0,051 – 5,988
50	48	0,051 – 5,988			

9.6. Anexo F: Gráficas de resultados obtenidos en estudios previos.

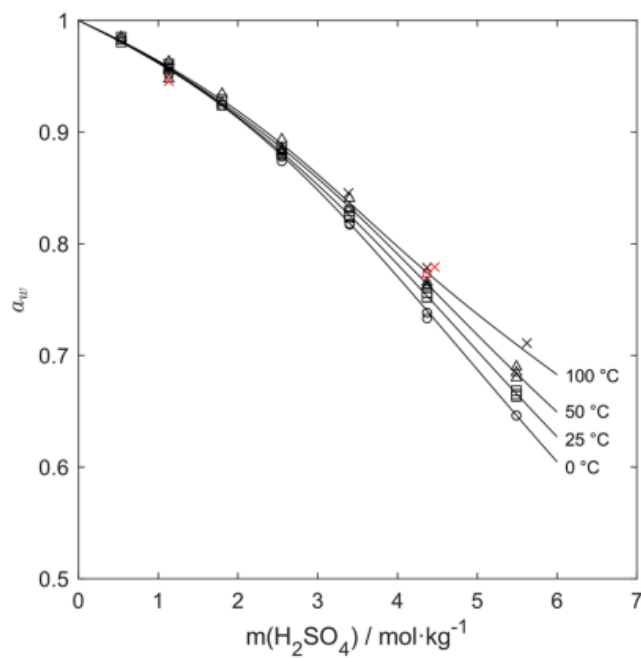


Figura 26: Estimación de la actividad del agua obtenida en estudios previos. (Fuentes & Casas, 2023)

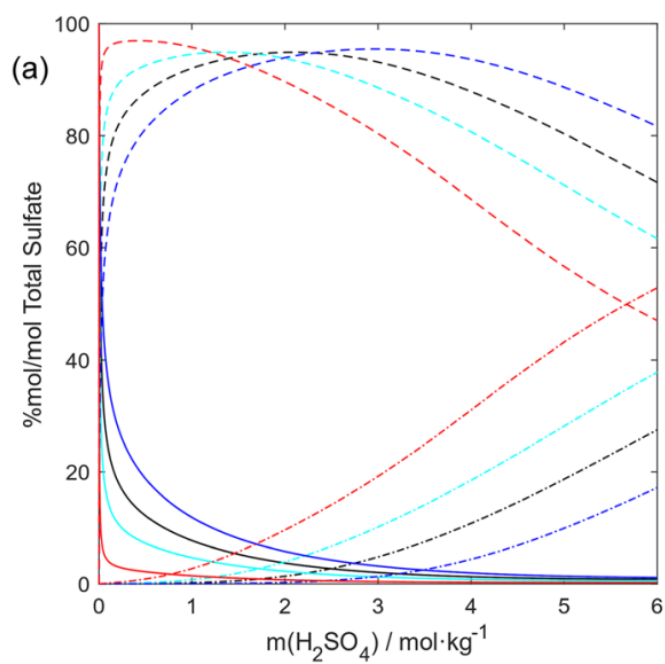


Figura 27: Estimación de la especiación obtenida en estudios previos. (Fuentes & Casas, 2023)

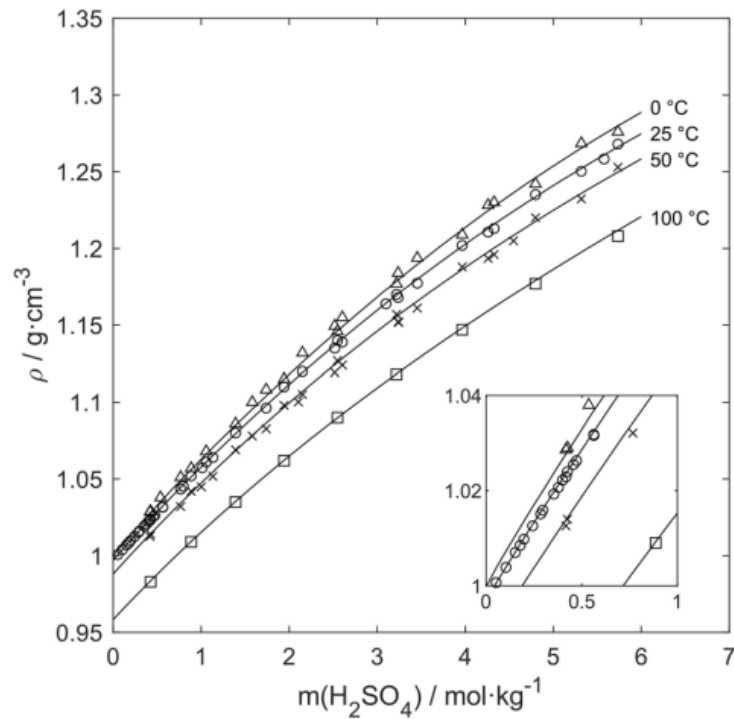


Figura 28: Estimación de la densidad obtenida en estudios previos. (Fuentes & Casas, 2023)

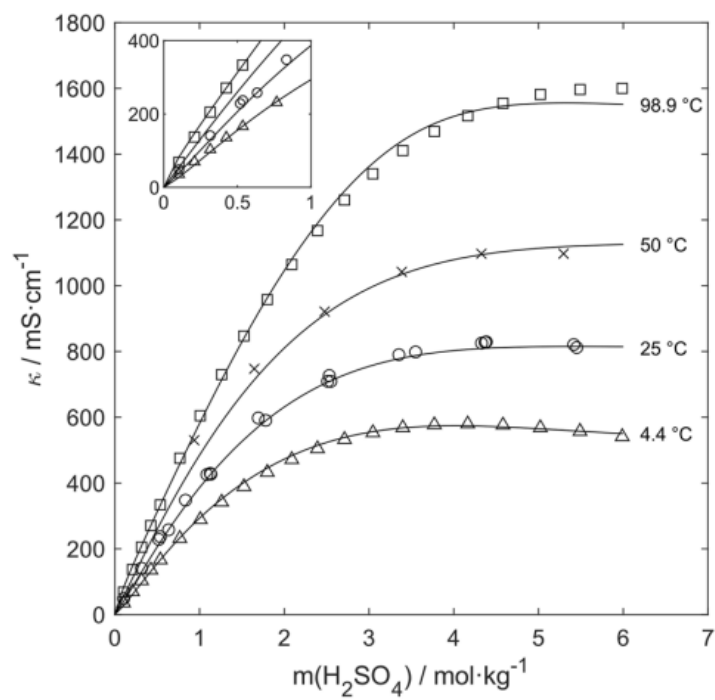


Figura 29: Estimación de la conductividad iónica obtenida en estudios previos. (Fuentes & Casas, 2023)

9.7. Anexo G: Resultados obtenidos en la Etapa I (Acople PHREEQC – PEST).

Se presentan los valores de parámetros, estimación de propiedades en el rango estudiado y gráficas de dispersión para los valores de *RMSE* y coeficiente de determinación indicados en las tablas 10, 11 y 12.

Actividad del agua

Tabla 25: Parámetros de Pitzer obtenidos para las simulaciones 1, 3, 5 y 7.

Parámetro		α_0	α_3
$\beta_{ij}^{(0)}$	$\beta_{H^+}^{(0)} SO_4^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	$6,04 \cdot 10^{-2}$
	$\beta_{H^+}^{(0)} HSO_4^-$	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$
$\beta_{ij}^{(1)}$	$\beta_{H^+}^{(1)} SO_4^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-2}$	$-1,01 \cdot 10^{-3}$
	$\beta_{H^+}^{(1)} HSO_4^-$	$6,09 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$
C_{ij}^ϕ	$C_{H^+}^\phi SO_4^{-2}$	$5,71 \cdot 10^{-2}$	$4,73 \cdot 10^{-2}$
	$C_{H^+}^\phi HSO_4^-$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$-3,46 \cdot 10^{-2}$
θ_{ij}	$\theta_{SO_4^{-2}} HSO_4^-$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$8,85 \cdot 10^{-3}$
Ψ_{ijk}	$\Psi_{H^+ SO_4^{-2} HSO_4^-}$	$4,77 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-2}$
λ_{ni}	$\lambda_{H_2SO_4^0 H^+}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 HSO_4^-}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$6,56 \cdot 10^{-2}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 H_2SO_4^0}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$
ζ_{nij}	$\zeta_{H_2SO_4^0 H^+ HSO_4^-}$	$6,56 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-2}$

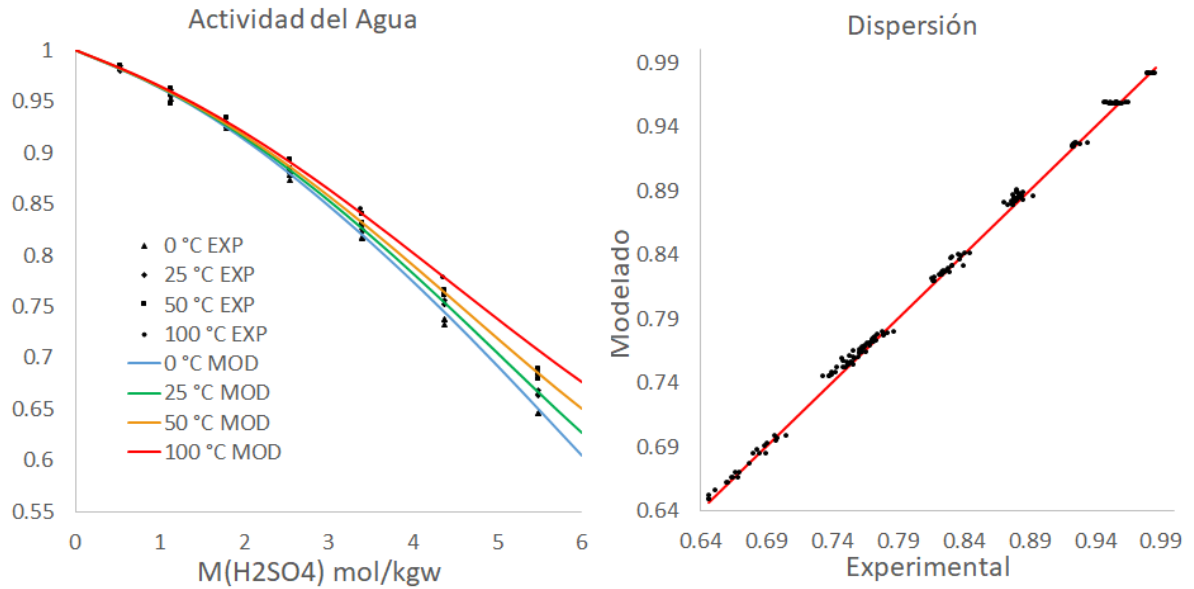


Figura 30: Estimación de la actividad del agua en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la actividad del agua (derecha) para las simulaciones 1, 3, 5 y 7.

Tabla 26: Parámetros de Pitzer obtenidos para las simulaciones 2, 4, 6 y 8.

Parámetro		α_0	α_3
$\beta_{ij}^{(0)}$	$\beta_{H^+ SO_4^{2-}}^{(0)}$	$-2,13 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{H^+ HSO_4^-}^{(0)}$	$1,52 \cdot 10^{-1}$	$2,80 \cdot 10^{-1}$
$\beta_{ij}^{(1)}$	$\beta_{H^+ SO_4^{2-}}^{(1)}$	$4,82 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_{H^+ HSO_4^-}^{(1)}$	$-1,12 \cdot 10^{-1}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$
C_{ij}^ϕ	$C_{H^+ SO_4^{2-}}^\phi$	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$4,04 \cdot 10^{-3}$
	$C_{H^+ HSO_4^-}^\phi$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$-8,06 \cdot 10^{-2}$
θ_{ij}	$\theta_{SO_4^{2-} HSO_4^-}$	$-1,01 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
Ψ_{ijk}	$\Psi_{H^+ SO_4^{2-} HSO_4^-}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$-5,30 \cdot 10^{-3}$
λ_{ni}	$\lambda_{H_2SO_4^0 H^+}$	$-6,34 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-2}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 HSO_4^-}$	$-6,34 \cdot 10^{-2}$	$8,49 \cdot 10^{-2}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 H_2SO_4^0}$	$8,80 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-1}$
ζ_{nij}	$\zeta_{H_2SO_4^0 H^+ HSO_4^-}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-1}$

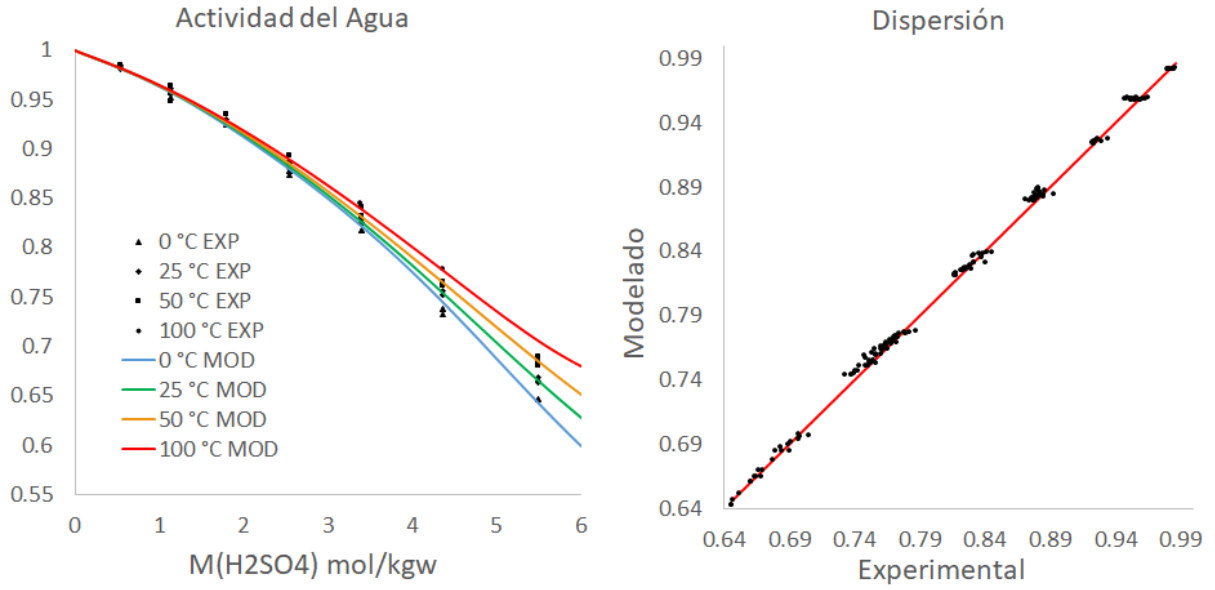


Figura 31: Estimación de la actividad del agua en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la actividad del agua (derecha) para las simulaciones 2, 4, 6 y 8.

Densidad

Tabla 27: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 1 y 5.

Parámetro	Especie	
	HSO_4^-	H_2SO_4
α_1	7,34	$4,54 \cdot 10^{-1}$
α_2	-	-
α_3	$6,93 \cdot 10^{-1}$	-
α_4	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
ω	-2,79	$4,52 \cdot 10^{-3}$
b_1	$5,00 \cdot 10^{-4}$	-
b_2	$1,80 \cdot 10^{-1}$	-
b_3	-	-
b_4	$5,00 \cdot 10^{-4}$	-

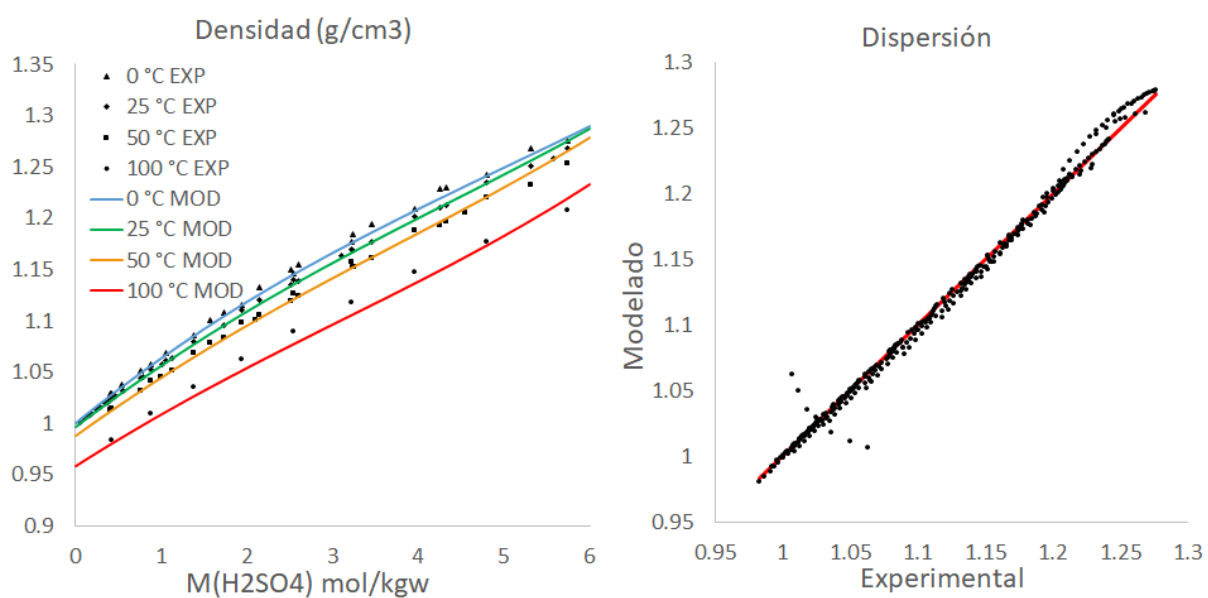


Figura 32: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 1 y 5.

Tabla 28: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 2 y 6.

Parámetro	Especie	
	HSO_4^-	H_2SO_4
α_1	8,40	11,94
α_2	-	-
α_3	$7,89 \cdot 10^{-1}$	-
α_4	$5,71 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$
ω	$6,24 \cdot 10^{-1}$	$2,78 \cdot 10^{-2}$
b_1	$2,04 \cdot 10^{-4}$	-
b_2	$2,44 \cdot 10^{-2}$	-
b_3	-	-
b_4	$5,00 \cdot 10^{-4}$	-

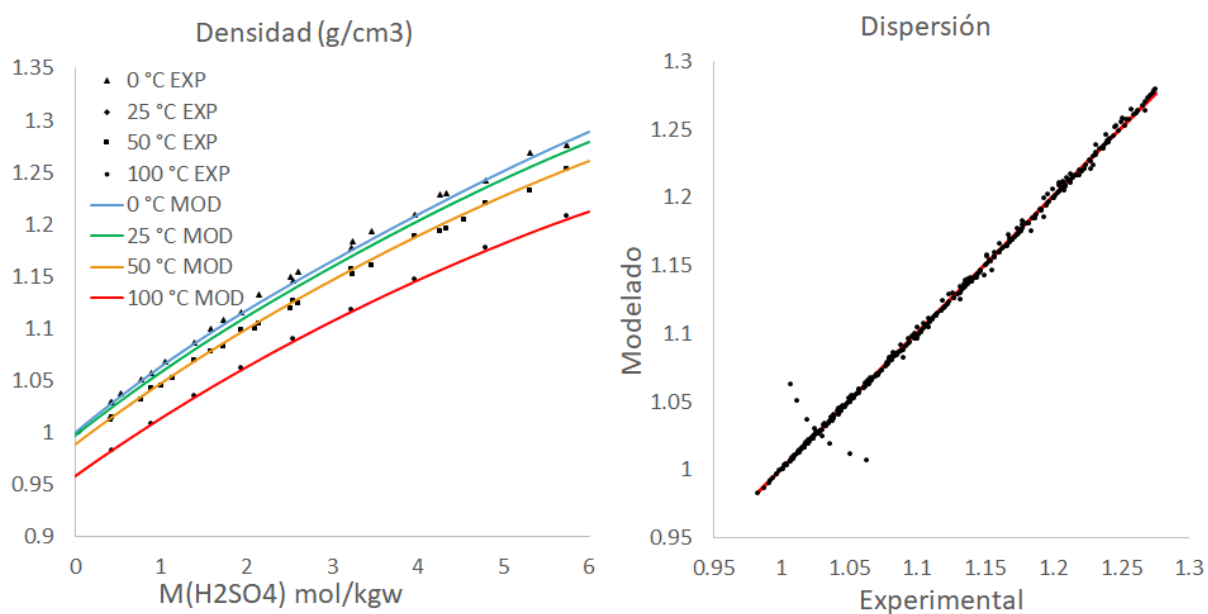


Figura 33: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 2 y 6.

Tabla 29: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 3 y 7.

Parámetro	Especie	
	HSO_4^-	H_2SO_4
α_1	8,42	14,38
α_2	-	-
α_3	$2,11 \cdot 10^{-1}$	-
α_4	$7,27 \cdot 10^{-3}$	1,44
ω	$4,87 \cdot 10^{-1}$	2,71
b_1	$1,88 \cdot 10^{-1}$	-
b_2	1,32	-
b_3	-	-
b_4	$6,42 \cdot 10^{-1}$	-

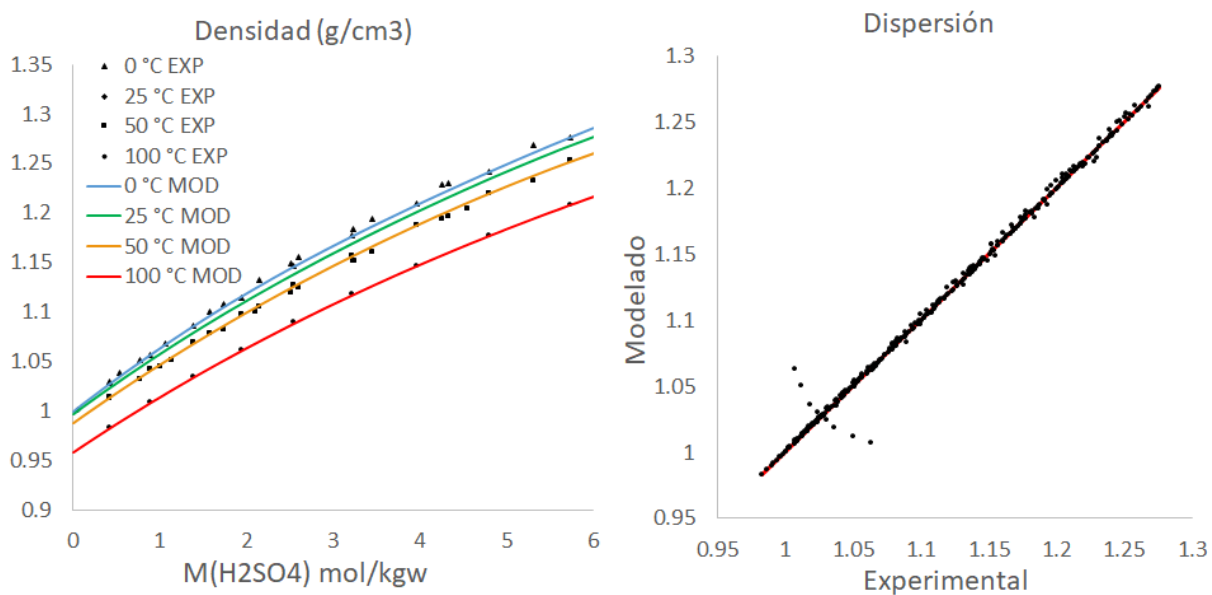


Figura 34: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 3 y 7.

Tabla 30: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR para las simulaciones 4 y 8.

Parámetro	Especie	
	HSO_4^-	H_2SO_4
α_1	7,72	10,43
α_2	-	-
α_3	$2,60 \cdot 10^{-2}$	-
α_4	$5,48 \cdot 10^{-2}$	7,08
ω	$-8,32 \cdot 10^{-1}$	1,11
b_1	1,43	-
b_2	$-5,50 \cdot 10^{-1}$	-
b_3	-	-
b_4	$2,37 \cdot 10^{-1}$	-

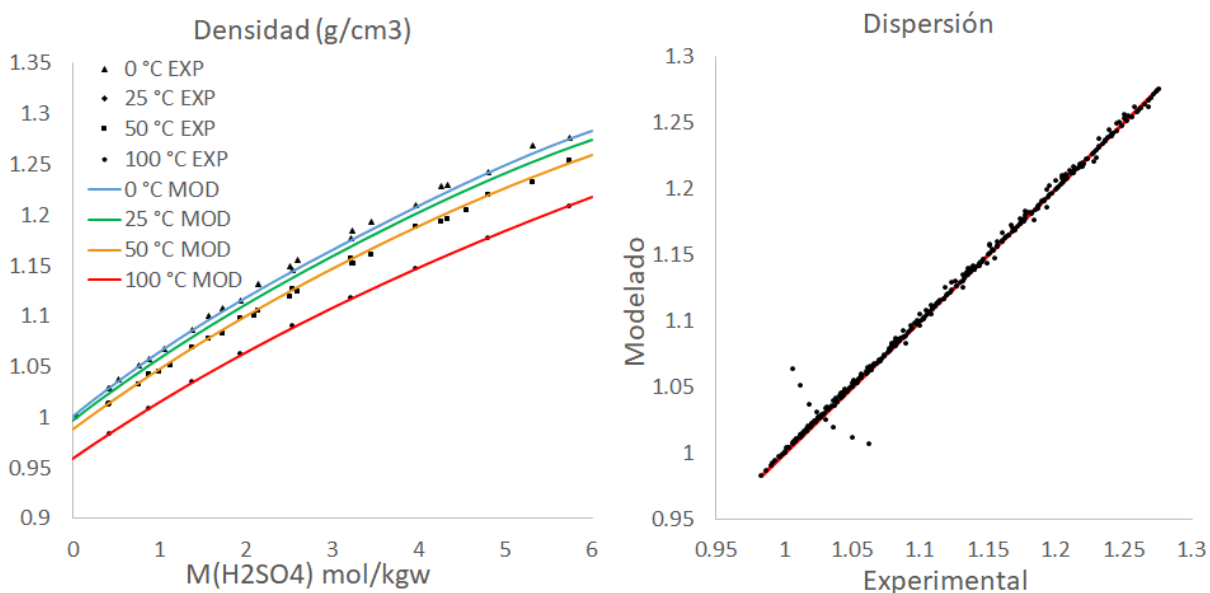


Figura 35: Estimación de la densidad en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para densidad (derecha) para las simulaciones 4 y 8.

Conductividad iónica

Tabla 31: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 1 y 3.

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$8,26 \cdot 10^2$	$7,62 \cdot 10^{-1}$	$-2,82 \cdot 10^{-5}$	11,71
μ	$\frac{mol}{kg}$	4,97	10,00	$7,43 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-1}$
α	-	1,21	$2,84 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-1}$	$-3,29 \cdot 10^{-3}$
β	-	$-1 \cdot 10^{-3}$	$-1,68 \cdot 10^2$	$-9,99 \cdot 10^{-1}$	$-1,50 \cdot 10^{-3}$

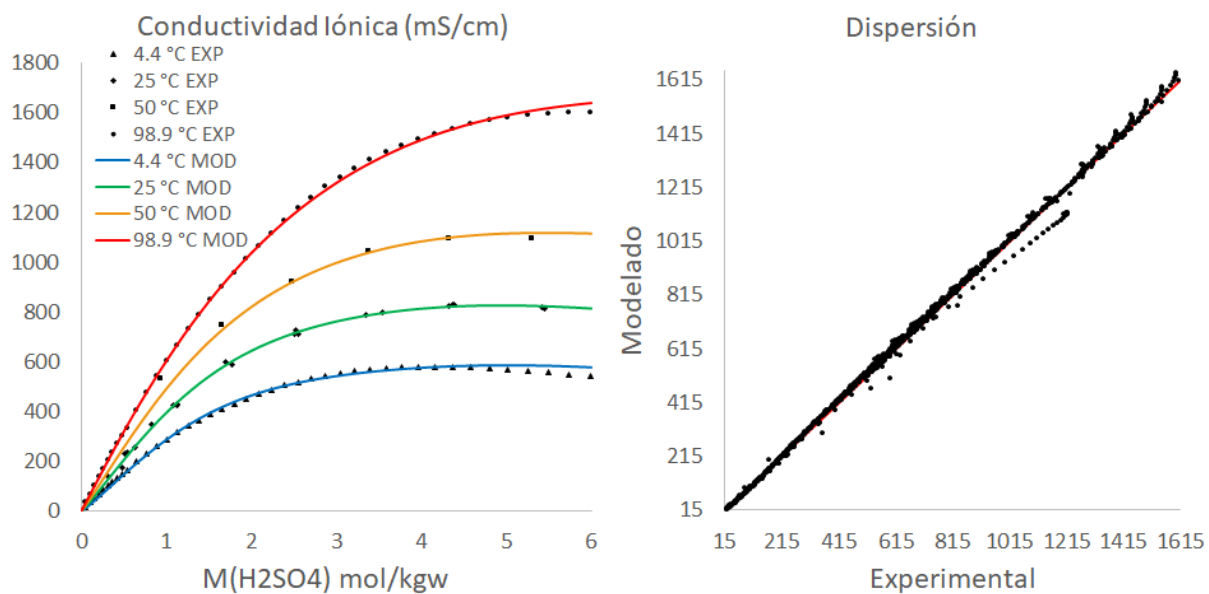


Figura 36: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 1 y 3.

Tabla 32: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 2 y 4.

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$8,27 \cdot 10^2$	$9,65 \cdot 10^{-1}$	$-4,07 \cdot 10^{-1}$	11,93
μ	$\frac{mol}{kg}$	4,64	$7,00 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$8,31 \cdot 10^{-2}$
α	-	1,29	$9,45 \cdot 10^{-4}$	$-3,14 \cdot 10^{-1}$	$-2,43 \cdot 10^{-3}$
β	-	$-1,00 \cdot 10^{-3}$	$9,77 \cdot 10^{-1}$	$-5,91 \cdot 10^{-5}$	$-2,99 \cdot 10^{-5}$

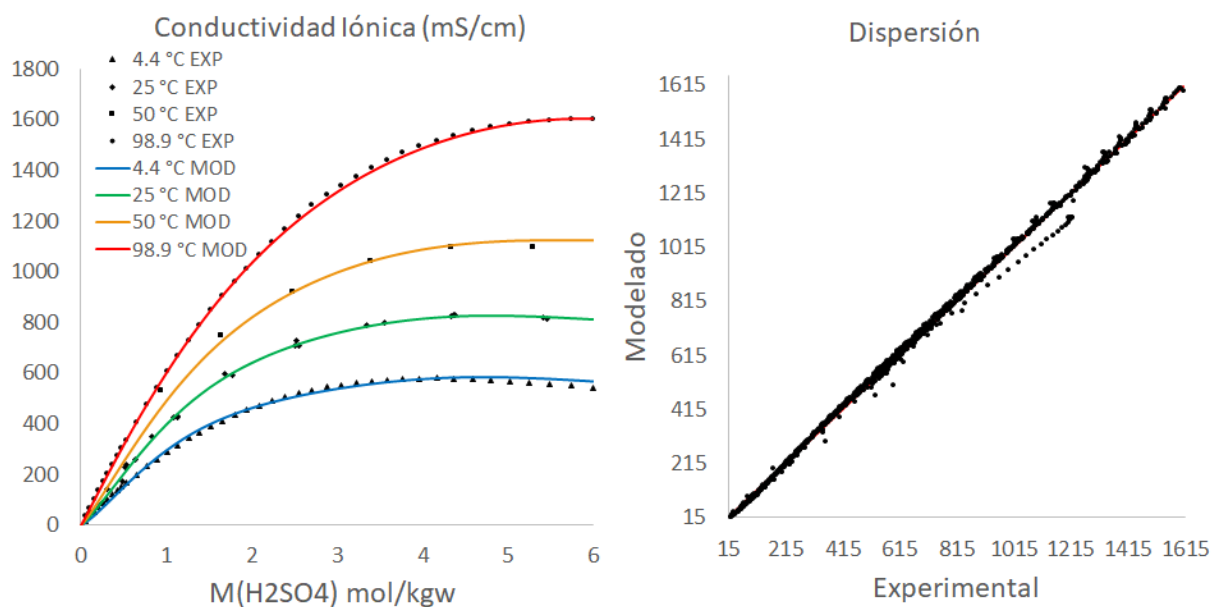


Figura 37: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 2 y 4.

Tabla 33: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 5 y 7.

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$8,26 \cdot 10^2$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	0	11,75
μ	$\frac{mol}{kg}$	4,98	$1,00 \cdot 10^4$	0	$1,11 \cdot 10^{-1}$
α	-	1,22	1,39	$7,05 \cdot 10^{-1}$	$8,82 \cdot 10^{-5}$
β	-	$-1,00 \cdot 10^{-3}$	0	$9,67 \cdot 10^{-3}$	$-8,40 \cdot 10^{-6}$

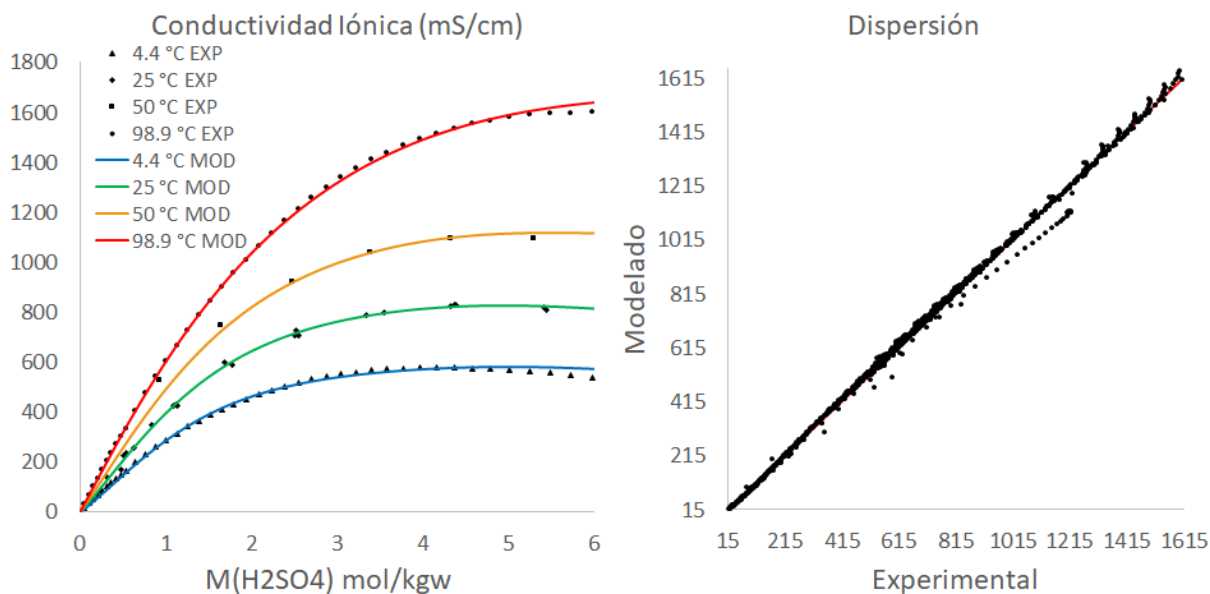


Figura 38: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 5 y 7.

Tabla 34: Parámetros de la relación de Casteel – Amis para las simulaciones 6 y 8.

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$8,27 \cdot 10^2$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$-1,88 \cdot 10^{-3}$	11,91
μ	$\frac{mol}{kg}$	4,64	$9,47 \cdot 10^3$	18,08	$5,07 \cdot 10^{-2}$
α	-	1,29	$9,38 \cdot 10^{-4}$	$-5,44 \cdot 10^{-1}$	$-2,05 \cdot 10^{-3}$
β	-	$-1,00 \cdot 10^{-3}$	$-8,45 \cdot 10^{-3}$	$-7,18 \cdot 10^{-3}$	$-1,42 \cdot 10^{-5}$

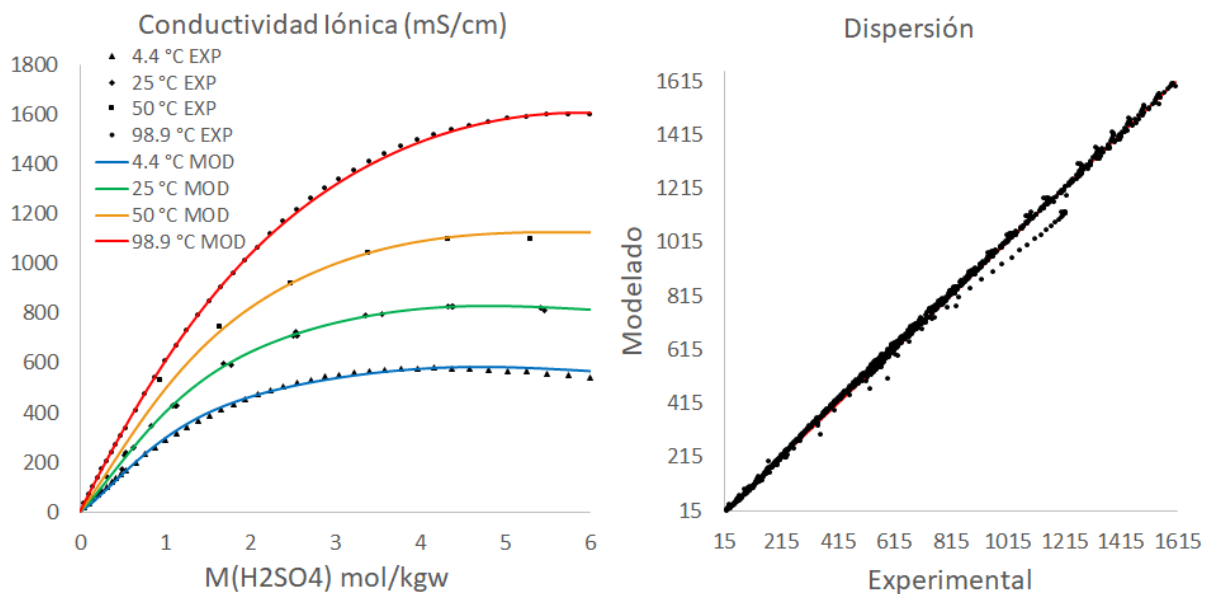


Figura 39: Estimación de la conductividad iónica en el rango estudiado (izquierda) y gráfico de dispersión para la conductividad iónica (derecha) para las simulaciones 6 y 8.

9.8. Anexo H: Indicadores de los resultados obtenidos en la Etapa II (Acople PHREEQC – Python)

Se presentan los valores de error cuadrático medio relativo ($RMSE$) y coeficiente de determinación (R^2) para las simulaciones realizadas.

Cada simulación tiene asociado a un valor inicial (V.I.) que puede ser un set de parámetros A o B (ver tablas 5, 6 y 7), valor de semilla sd_i ($sd_1 = 42$, $sd_2 = 123$, $sd_3 = 1789$, $sd_4 = 15327$) y error de penalización ep_1 ($ep_1 = \bar{y}_{EXP} \cdot 10^2$, $ep_2 = \bar{y}_{EXP} \cdot 10^3$, $ep_3 = \bar{y}_{EXP} \cdot 10^4$). También se presentan los datos obtenidos para el rango acotado explicado en el apartado 6.2. del presente trabajo de memoria. En caso de que no se logre convergencia con los parámetros obtenidos en una simulación se coloca un guion “—”.

Actividad del agua

Tabla 35: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. A y SSE.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	—	
	ep_2	$1,9718 \cdot 10^{-4}$	0,98300
	ep_3	—	
sd_2	ep_1	$3,5115 \cdot 10^{-4}$	0,96972
	ep_2	$1,8632 \cdot 10^{-5}$	0,99839
	ep_3	—	
sd_3	ep_1	—	
	ep_2	$1,2984 \cdot 10^{-4}$	0,98880
	ep_3	—	
sd_4	ep_1	$1,8583 \cdot 10^{-3}$	0,83975
	ep_2	$4,1907 \cdot 10^{-5}$	0,99639
	ep_3	$1,3940 \cdot 10^{-4}$	0,98798

Tabla 36: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. B y SSE.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	$4,7595 \cdot 10^{-5}$	0,99590
	ep_2	$4,0145 \cdot 10^{-5}$	0,99659
	ep_3	—	
sd_2	ep_1	—	
	ep_2	—	
	ep_3	$4,1810 \cdot 10^{-4}$	0,96395
sd_3	ep_1	$3,1346 \cdot 10^{-5}$	0,99730
	ep_2	—	
	ep_3	$3,2164 \cdot 10^{-4}$	0,97227
sd_4	ep_1	$7,7975 \cdot 10^{-4}$	0,93276
	ep_2	$7,9567 \cdot 10^{-5}$	0,99314
	ep_3	$2,2230 \cdot 10^{-4}$	0,98083

Tabla 37: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. Ac y SSE.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	$1,8872 \cdot 10^{-5}$	0,99837
	ep_2	$2,0813 \cdot 10^{-5}$	0,99821
	ep_3	$1,9724 \cdot 10^{-5}$	0,99830
sd_2	ep_1	$1,9737 \cdot 10^{-4}$	0,98298
	ep_2	$2,1303 \cdot 10^{-5}$	0,99816
	ep_3	$1,8534 \cdot 10^{-5}$	0,99840
sd_3	ep_1	$2,8493 \cdot 10^{-5}$	0,99754
	ep_2	$2,0076 \cdot 10^{-5}$	0,99827
	ep_3	$1,7509 \cdot 10^{-5}$	0,99849
sd_4	ep_1	$1,7352 \cdot 10^{-5}$	0,99850
	ep_2	$1,9113 \cdot 10^{-5}$	0,99835
	ep_3	$2,1788 \cdot 10^{-5}$	0,99812

Tabla 38: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. A y FL.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	$2,0719 \cdot 10^{-5}$	0,99821
	ep_2	$5,1608 \cdot 10^{-4}$	0,95549
	ep_3	—	
sd_2	ep_1	$4,2811 \cdot 10^{-5}$	0,99631
	ep_2	$4,0758 \cdot 10^{-4}$	0,96486
	ep_3	$8,6936 \cdot 10^{-4}$	0,92504
sd_3	ep_1	$1,6544 \cdot 10^{-3}$	0,87534
	ep_2	—	
	ep_3	—	
sd_4	ep_1	$4,6333 \cdot 10^{-5}$	0,99601
	ep_2	$3,4542 \cdot 10^{-3}$	0,99702
	ep_3	—	

Tabla 39: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. B y FL.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	—	
	ep_2	—	
	ep_3	—	
sd_2	ep_1	$2,5611 \cdot 10^{-5}$	0,99779
	ep_2	—	
	ep_3	—	
sd_3	ep_1	$8,0746 \cdot 10^{-5}$	0,99304
	ep_2	$2,0729 \cdot 10^{-5}$	0,99821
	ep_3	—	
sd_4	ep_1	$2,4819 \cdot 10^{-5}$	0,99786
	ep_2	—	
	ep_3	$5,2229 \cdot 10^{-5}$	0,99550

Tabla 40: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. Ac y FL.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	$1,9228 \cdot 10^{-5}$	0,99834
	ep_2	$2,0458 \cdot 10^{-5}$	0,99824
	ep_3	$2,0325 \cdot 10^{-5}$	0,99825
sd_2	ep_1	$2,0793 \cdot 10^{-4}$	0,98207
	ep_2	$2,8248 \cdot 10^{-4}$	0,97564
	ep_3	$2,2600 \cdot 10^{-5}$	0,99806
sd_3	ep_1	$2,2725 \cdot 10^{-5}$	0,99804
	ep_2	$1,7229 \cdot 10^{-5}$	0,99851
	ep_3	$1,6727 \cdot 10^{-5}$	0,99856
sd_4	ep_1	$2,2011 \cdot 10^{-5}$	0,99810
	ep_2	$1,7792 \cdot 10^{-5}$	0,99847
	ep_3	$1,9579 \cdot 10^{-5}$	0,99831

Tabla 41: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. A y RE.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	—	
	ep_2	$3,7187 \cdot 10^{-4}$	0,96793
	ep_3	$2,1514 \cdot 10^{-4}$	0,98143
sd_2	ep_1	$1,1260 \cdot 10^{-3}$	0,90290
	ep_2	$2,5475 \cdot 10^{-5}$	0,99780
	ep_3	—	
sd_3	ep_1	$7,2916 \cdot 10^{-4}$	0,93713
	ep_2	$2,5949 \cdot 10^{-4}$	0,97762
	ep_3	$8,8286 \cdot 10^{-5}$	0,99239
sd_4	ep_1	—	
	ep_2	$8,0955 \cdot 10^{-5}$	0,99302
	ep_3	$3,4246 \cdot 10^{-3}$	0,70470

Tabla 42: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. B y RE.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	$5,2200 \cdot 10^{-4}$	0,95499
	ep_2	$9,1196 \cdot 10^{-5}$	0,99214
	ep_3	—	
sd_2	ep_1	—	
	ep_2	—	
	ep_3	$5,3805 \cdot 10^{-5}$	0,99536
sd_3	ep_1	$2,3350 \cdot 10^{-5}$	0,99799
	ep_2	—	
	ep_3	$2,6776 \cdot 10^{-4}$	0,97691
sd_4	ep_1	$2,5262 \cdot 10^{-5}$	0,99782
	ep_2	—	
	ep_3	—	

Tabla 43: Indicadores para los ajustes de parámetros del modelo de Pitzer utilizando V.I. Ac y RE.

Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	$2,1103 \cdot 10^{-5}$	0,99818
	ep_2	$2,0125 \cdot 10^{-5}$	0,99825
	ep_3	$2,0243 \cdot 10^{-5}$	0,99826
sd_2	ep_1	$1,8215 \cdot 10^{-5}$	0,99843
	ep_2	$1,8301 \cdot 10^{-5}$	0,99842
	ep_3	—	
sd_3	ep_1	$2,8891 \cdot 10^{-5}$	0,99751
	ep_2	$1,8122 \cdot 10^{-5}$	0,99844
	ep_3	$1,6622 \cdot 10^{-5}$	0,99857
sd_4	ep_1	$1,6136 \cdot 10^{-5}$	0,99861
	ep_2	$2,0929 \cdot 10^{-5}$	0,99820
	ep_3	$1,7125 \cdot 10^{-5}$	0,99852

Densidad

Tabla 44: Indicadores para los ajustes de parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR.

Estimador M (Pitzer)	sd_i (Pitzer)	ep_j (Pitzer)	$RMSE$ (EoS HKFmoRR)	R^2 (EoS HKFmoRR)
SSE	sd_1	ep_1	$3,0564 \cdot 10^{-5}$	0,99466
		ep_2	$3,0403 \cdot 10^{-5}$	0,99469
		ep_3	$2,9841 \cdot 10^{-5}$	0,99478
	sd_2	ep_3	$2,9780 \cdot 10^{-5}$	0,99479
	sd_3	ep_2	$3,0182 \cdot 10^{-5}$	0,99472
	sd_4	ep_1	$2,9868 \cdot 10^{-5}$	0,99477
		ep_2	$2,9557 \cdot 10^{-5}$	0,99484
		ep_3	$2,9685 \cdot 10^{-5}$	0,99481
FL	sd_1	ep_1	$2,9659 \cdot 10^{-5}$	0,99480
		ep_2	$2,9731 \cdot 10^{-5}$	0,99480
	sd_3	ep_1	$3,0506 \cdot 10^{-5}$	0,99467
		ep_2	$3,0072 \cdot 10^{-5}$	0,99474
		ep_3	$2,9988 \cdot 10^{-5}$	0,99476
	sd_4	ep_1	$3,0549 \cdot 10^{-5}$	0,99466
RE	sd_1	ep_1	$3,0062 \cdot 10^{-5}$	0,99464
		ep_2	$2,9840 \cdot 10^{-5}$	0,99478
		ep_3	$2,9299 \cdot 10^{-5}$	0,99477
	sd_2	ep_1	$3,0194 \cdot 10^{-5}$	0,99472
	sd_3	ep_2	$3,0138 \cdot 10^{-5}$	0,99473
		ep_3	$3,0369 \cdot 10^{-5}$	0,99469
	sd_4	ep_1	$3,0512 \cdot 10^{-5}$	0,99466
		ep_2	$3,0689 \cdot 10^{-5}$	0,99464

Conductividad iónica

Tabla 45: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 1 utilizando FL.

Simulación sd_i/ep_j		V.I. A		V.I. B	
		$RMSE$	R^2	$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	16,39	0,93712	1,62	0,99379
	ep_2	1,60	0,99386	14,50	0,98772
	ep_3	14,85	0,94303	29,05	0,99206
sd_2	ep_1	1,80	0,99311	2,28	0,99124
	ep_2	1,82	0,99301	2,41	0,99076
	ep_3	2,84	0,98910	1,93	0,99260
sd_3	ep_1	2,53	0,99030	1,71	0,99343
	ep_2	2,42	0,99070	22,27	0,91459
	ep_3	20,74	0,92046	1,71	0,99346
sd_4	ep_1	2,61	0,98100	2,64	0,98989
	ep_2	1,63	0,99374	2,48	0,99051
	ep_3	2,10	0,99194	1,65	0,99367

Tabla 46: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 2 utilizando FL.

Simulación sd_i/ep_j		V.I. A		V.I. B	
		$RMSE$	R^2	$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	23,10	0,91138	1,05	0,99598
	ep_2	1,14	0,99564	1,40	0,99462
	ep_3	0,96	0,99630	1,10	0,99580
sd_2	ep_1	1,26	0,99517	1,03	0,99605
	ep_2	14,47	0,94449	1,58	0,99393
	ep_3	13,55	0,94801	1,92	0,99263
sd_3	ep_1	11,62	0,95542	1,03	0,99604
	ep_2	1,24	0,99525	1,03	0,99604
	ep_3	7,11	0,97273	1,08	0,99585
sd_4	ep_1	1,39	0,99469	1,11	0,99574
	ep_2	1,27	0,99513	1,13	0,99567
	ep_3	1,55	0,99406	1,07	0,99590

Tabla 47: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 3 utilizando FL.

		V.I. A		V.I. B	
Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2	$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	17,36	0,93342	1,58	0,99394
	ep_2	16,47	0,93684	2,13	0,99182
	ep_3	1,71	0,99346	2,42	0,99070
sd_2	ep_1	10,98	0,95788	1,56	0,99401
	ep_2	12,81	0,95085	2,21	0,99151
	ep_3	13,16	0,94950	1,57	0,99397
sd_3	ep_1	1,70	0,99349	1,60	0,99389
	ep_2	6,75	0,97411	1,60	0,99387
	ep_3	1,93	0,99260	2,17	0,99167
sd_4	ep_1	9,35	0,96415	2,00	0,99235
	ep_2	1,87	0,99283	1,57	0,99398
	ep_3	7,88	0,96977	1,61	0,99382

Tabla 48: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 1 utilizando RE.

		V.I. A		V.I. B	
Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2	$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	2,34	0,99101	1,73	0,99336
	ep_2	17,65	0,93230	1,75	0,99328
	ep_3	5,59	0,97855	1,72	0,99339
sd_2	ep_1	3,00	0,98849	2,39	0,99084
	ep_2	1,97	0,99243	2,94	0,98872
	ep_3	2,16	0,99173	1,71	0,99343
sd_3	ep_1	3,13	0,99880	2,54	0,99025
	ep_2	1,93	0,99262	1,67	0,99360
	ep_3	2,49	0,99044	2,69	0,98970
sd_4	ep_1	2,09	0,99197	2,92	0,98880
	ep_2	1,92	0,99265	1,61	0,99383
	ep_3	1,66	0,99364	1,66	0,99362

Tabla 49: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel – Amis para SIM 2 utilizando RE.

		V.I. A		V.I. B	
Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2	$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	1,23	0,99529	1,01	0,99613
	ep_2	15,13	0,94195	1,02	0,99608
	ep_3	15,39	0,94100	1,04	0,99603
sd_2	ep_1	1,06	0,99593	1,15	0,99558
	ep_2	15,15	0,94189	1,04	0,99602
	ep_3	1,11	0,99576	1,05	0,99598
sd_3	ep_1	1,23	0,99530	1,15	0,99560
	ep_2	1,70	0,99349	1,34	0,99485
	ep_3	1,16	0,99553	1,11	0,99573
sd_4	ep_1	1,13	0,99567	1,13	0,99568
	ep_2	1,36	0,99480	1,03	0,99607
	ep_3	1,26	0,99515	1,04	0,99600

Tabla 50: Indicadores para los ajustes de parámetros de la relación de Casteel - Amis para SIM 3 utilizando RE.

		V.I. A		V.I. B	
Simulación sd_i/ep_j		$RMSE$	R^2	$RMSE$	R^2
sd_1	ep_1	2,24	0,99141	1,62	0,99379
	ep_2	2,00	0,99233	1,59	0,99390
	ep_3	2,30	0,99119	1,68	0,99357
sd_2	ep_1	1,67	0,99360	2,52	0,99034
	ep_2	2,62	0,98996	1,71	0,99345
	ep_3	2,25	0,99137	1,70	0,99346
sd_3	ep_1	1,61	0,99383	1,90	0,99271
	ep_2	1,85	0,99290	2,44	0,99065
	ep_3	1,75	0,99328	1,55	0,99406
sd_4	ep_1	1,77	0,99320	1,58	0,99394
	ep_2	20,13	0,92279	2,27	0,99130
	ep_3	12,21	0,95318	2,57	0,99014

9.9. Anexo I: Parámetros obtenidos para las simulaciones seleccionadas de la Etapa II.

Para la primera simulación seleccionada denominada SIM 1 se obtuvieron los siguientes resultados.

El ajuste realizado al modelo de Pitzer corresponde con la configuración FL – V.I. Ac – sd_3 – ep_1 , y los valores de los parámetros analíticos α_0 y α_3 asociados a cada parámetro de Pitzer se presentan en la tabla 51. Los parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR se presentan en la tabla 52. El ajuste realizado a la relación de Casteel – Amis corresponde a la configuración FL – V.I. B – sd_1 – ep_1 y se presentan en la tabla 53.

Tabla 51: Parámetros de Pitzer obtenidos en la Etapa II.

Parámetro		α_0	α_3
$\beta_{ij}^{(0)}$	$\beta_{H^+ SO_4^{2-}}^{(0)}$	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$-1,09 \cdot 10^{-3}$
	$\beta_{H^+ HSO_4^-}^{(0)}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	$8,07 \cdot 10^{-4}$
$\beta_{ij}^{(1)}$	$\beta_{H^+ SO_4^{2-}}^{(1)}$	$3,05 \cdot 10^{-1}$	$-1,05 \cdot 10^{-3}$
	$\beta_{H^+ HSO_4^-}^{(1)}$	$-5,39 \cdot 10^{-2}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$
C_{ij}^ϕ	$C_{H^+ SO_4^{2-}}^\phi$	$-1,48 \cdot 10^{-1}$	$6,96 \cdot 10^{-5}$
	$C_{H^+ HSO_4^-}^\phi$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$-2,07 \cdot 10^{-4}$
θ_{ij}	$\theta_{SO_4^{2-} HSO_4^-}$	$3,07 \cdot 10^{-1}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$
Ψ_{ijk}	$\Psi_{H^+ SO_4^{2-} HSO_4^-}$	$1,4110^{-2}$	$-8,16 \cdot 10^{-4}$
λ_{ni}	$\lambda_{H_2SO_4^0 H^+}$	$-2,42 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{-3}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 HSO_4^-}$	$8,38 \cdot 10^{-3}$	$-3,95 \cdot 10^{-3}$
	$\lambda_{H_2SO_4^0 H_2SO_4^0}$	$4,93 \cdot 10^{-1}$	$-3,01 \cdot 10^{-3}$
ζ_{nij}	$\zeta_{H_2SO_4^0 H^+ HSO_4^-}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$

Tabla 52: Parámetros de las ecuaciones de estado EoS HKFmoRR obtenidos en la Etapa II.

Parámetro	Especie	
	HSO_4^-	H_2SO_4
α_1	7,24	2,99
α_2	-	-
α_3	-6,00	-
α_4	1,44	17,51
ω	-1,27	-1,71
b_1	1,80	-
b_2	1,49	-
b_3	-	-
b_4	$4,75 \cdot 10^{-1}$	-

Tabla 53: Parámetros para la relación de Casteel – Amis obtenidos en la Etapa II.

Parámetro	Unidad	α_0	α_1	α_2	α_3
κ_{max}	$\frac{mS}{cm}$	$8,28 \cdot 10^2$	$5,08 \cdot 10^2$	$-6,84 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^1$
μ	$\frac{mol}{kg}$	4,61	$3,25 \cdot 10^3$	$4,23 \cdot 10^1$	$-1,03 \cdot 10^{-1}$
α	-	1,20	1,24	$5,22 \cdot 10^{-1}$	$-3,83 \cdot 10^{-3}$
β	-	$9,72 \cdot 10^{-4}$	$-2,03 \cdot 10^2$	$7,57 \cdot 10^{-2}$	$-2,18 \cdot 10^{-3}$