

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS, METALURGIA Y MATERIALES

VALPARAÍSO – CHILE



**“DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE SENSOR VIRTUAL
PARA MONITOREAR EL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN DE
AGUAS ÁCIDAS CON CAL”**

ANDRÉS IGNACIO ECHEGARAY LEIVA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL METALÚRGICO.

PROFESOR GUÍA
JESÚS CASAS DE PRADA
2025.



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

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

Título del trabajo: Desarrollo de un prototipo de sensor virtual para monitorear el proceso de neutralización de aguas ácidas con cal.

Nombre del candidato(a): Andrés Ignacio Echegaray Leiva

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Metalúrgica

Campus: Casa Central Valparaíso ; **Departamento:** Ingeniería de minas, metalurgia y materiales

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

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

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

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL

☒ 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:

☐ 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: 28/08/2025 ; Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 28/08/2025 ; Firma: 

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



DEDICATORIA

*En memoria de quienes más orgullosos estarían,
mis abuelos Ricardo Leiva y Julia Vivedes.*

*Dedico este trabajo a mis padres, Juan y Laura,
quienes me enseñaron que el camino al éxito es
a través de la perseverancia constante.*



AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a cada persona que ha sido parte importante en el desarrollo de mi camino tanto académico como personal.

En primer lugar, agradezco a mis padres, quienes han sido los pilares fundamentales en mi formación como profesional, por su esfuerzo realizado y brindarme la oportunidad, la confianza, las herramientas y los consejos que me permitieron llevar a cabo mis estudios y obtener mi título universitario.

En segundo lugar, agradecer a toda mi familia que siempre ha estado presente, alentándome con calidez y afecto. Por su apoyo incondicional y siempre estar a mi lado. Mención especial a mis abuelos y padres por su amor infinito y quienes desde mi infancia me inculcaron la importancia de la educación y me motivaron a ser capaz de perseguir y alcanzar todas mis metas y sueños.

No puedo dejar de mencionar y agradecer a mi profesor guía, Jesús Casas, por su gran disposición, apoyo, paciencia y siempre motivarme a querer hacer las cosas de la mejor manera. Agradecer de la misma forma a todos los profesores del departamento por los conocimientos entregados y su dedicación.

También quiero expresar mi agradecimiento por la amistad y el apoyo brindado por mis compañeros y compañeras de la universidad. Vivimos momentos lindos e inolvidables como también momentos complejos y difíciles, pero siempre estuvimos ahí para el otro. Agradezco las valiosas amistades que hice en este camino con personas excepcionales.

Por último, agradezco enormemente a todos los apoyos académicos que siempre tuvieron una disposición generosa para orientarme en el camino del desarrollo de mi tesis. De manera especial, a las profesoras Leti, Maca y Claudia quienes me acompañaron e hicieron valiosas contribuciones para la culminación de este trabajo.



RESUMEN EJECUTIVO

El drenaje ácido de mina representa una de las principales fuentes de contaminación ambiental en la industria minera, caracterizado por soluciones con alto contenido de metales disueltos y bajo pH. En ello radica la necesidad de realizar un tratamiento adecuado para evitar impactos en ecosistemas cercanos. Para abordar esta problemática, se desarrolló un prototipo de sensor virtual orientado al monitoreo y predicción dinámica de variables de respuesta clave como la conductividad iónica y el potencial redox durante el proceso de neutralización de soluciones ácidas, mediante la integración de datos experimentales con simulaciones geoquímicas realizadas en el software PHREEQC.

La metodología aplicada se estructuró en tres etapas principales: calibración del modelo geoquímico a partir de datos experimentales obtenidos en laboratorio, validación del modelo ajustado y análisis de sensibilidad para evaluar la robustez de los parámetros estimados. En primera instancia, se calibraron los parámetros cinéticos asociados a la disolución de portlandita empleando la Solución 1, neutralizando con una concentración de 10% (CaO) de lechada de cal. Posteriormente, estos parámetros se mantuvieron constantes para neutralizar la Solución 2 por medio del mismo reactivo alcalino, incorporando ajustes únicamente sobre las constantes cinéticas del modelo de precipitación de yeso y la formación de hidróxido férrico. Finalmente, para validar la generalización del modelo, los parámetros obtenidos se utilizaron directamente en una tercera prueba con la misma Solución 2, neutralizando esta vez con una concentración del 5% (CaO) de lechada de cal, confirmando su aplicabilidad sin pérdida significativa de precisión en la simulación del proceso.

Asimismo, se desarrolló y ajustó un modelo cinético simplificado para la formación de yeso, validado por comparación con balances estequiométricos del precipitado sólido. En el caso del hierro, se evaluaron distintas fases de precipitación ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)^* n\text{H}_2\text{O}$), concluyéndose que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es la fase dominante bajo las condiciones experimentales, al ser la única que permitió una representación adecuada de la evolución de la potencial redox y de las otras variables de respuesta (pH y conductividad iónica).

Se observó una alta correlación entre simulaciones y datos experimentales, con coeficientes de correlación del 98.1% para la Solución 1 y 96.7% para la Solución 2. Además, se logró predecir con alta precisión la evolución temporal del potencial redox, confirmando que la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es un proceso controlado cinéticamente. Finalmente, se verificó que las masas precipitadas simuladas presentan una desviación del 19.09% respecto de los resultados químicos experimentales, utilizando una aproximación basada en la formación del precipitado anhidro. Sin embargo, los resultados sugieren que esta desviación podría reducirse al considerar la formación del hidróxido férrico dihidratado, dado el menor error observado entre el balance estequiométrico y el análisis químico; no obstante, esta fase no está incluida en PHREEQC y requiere ser incorporada manualmente.



La etapa de validación permitió determinar que el modelo desarrollado mediante PHREEQC es capaz de reproducir adecuadamente condiciones experimentales bajo distintos escenarios a aquellos utilizados durante su calibración, consolidando la robustez del sensor virtual.

Este trabajo sienta las bases para implementar sensores virtuales en sistemas reales de tratamiento de aguas ácidas, permitiendo anticipar la evolución en tiempo real, logrando estimar concentraciones de metales pesados y sulfato en las soluciones y mejorar la eficiencia del proceso mediante herramientas de simulación robustas y validadas experimentalmente.



ABSTRACT

Acid mine drainage represents one of the main sources of environmental contamination in the mining industry, characterized by solutions with high concentrations of dissolved metals and low pH. This highlights the need for proper treatment to prevent impacts on nearby ecosystems. To address this issue, prototype virtual sensor was developed for the monitoring and dynamic prediction of key response variables, such as ionic conductivity and redox potential, during the neutralization of acidic solutions, through the integration of experimental data with geochemical simulations performed using the PHREEQC software.

The applied methodology was structured in three main stages: calibration of the geochemical model based on experimental data obtained in the laboratory, validation of the adjusted model, and sensitivity analysis to assess the robustness of the estimated parameters. Initially, the kinetic parameters associated with the dissolution of portlandite were calibrated using Solution 1, neutralized with a 10% concentration of lime slurry (CaO). These parameters were then held constant to simulate the neutralization of Solution 2 using the same alkaline reagent, applying adjustments only to the kinetic constants for the gypsum precipitation and ferric hydroxide formation models. Finally, to validate the generalization of the model, the parameters obtained were directly used in a third test with the same Solution 2, this time neutralized with a 5% concentration of lime slurry, confirming their applicability without significant loss of simulation accuracy.

In addition, a simplified kinetic model for gypsum formation was developed and adjusted, validated through comparison with stoichiometric balances of the solid precipitate. In the case of iron, several precipitation phases were evaluated ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)^* n\text{H}_2\text{O}$), concluding that $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is the dominant phase under the experimental conditions, as it was the only one that adequately represented the evolution of the redox potential and the other response variables (pH and ionic conductivity).

A high correlation was observed between simulations and experimental data, with correlation coefficients of 98.1% for Solution 1 and 96.7% for Solution 2. Furthermore, the model successfully predicted the temporal evolution of redox potential with high precision, confirming that $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formation is a kinetically controlled process. Finally, it was verified that the simulated precipitated masses showed a 19.09% deviation from experimental chemical results, based on an approximation involving the formation of the anhydrous ferric hydroxide phase. However, the results suggest that this deviation could be reduced by considering the formation of ferric hydroxide dihydrate, given the lower error observed between the stoichiometric balance and chemical analysis. Nevertheless, this hydrated phase is not included by default in PHREEQC and must be incorporated manually.

The validation stage confirmed that the model developed with PHREEQC is capable of accurately reproducing experimental conditions under different scenarios from those used during its calibration, thereby consolidating the robustness of the virtual sensor.



UNIVERSIDAD TÉCNICA
FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA DE
MINAS, METALURGIA
Y MATERIALES

Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Ingeniería de Minas,
Metalurgia y Materiales. Valparaíso – Chile.

This work lays the foundation for implementing visual sensors in real acid water treatment systems, enabling real-time tracking of process evolution, estimation of heavy metal and sulfate concentrations in solution, and improved process efficiency through robust, experimentally validated simulation tools.

Índice de contenidos

Índice de Figuras	4
Índice de tablas	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL	8
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	10
2.1. Marco teórico	10
2.1.1. Drenaje ácido de mina	10
2.1.2. Neutralización	20
2.1.3. Tratamientos Convencionales.....	21
2.1.4. Métodos Activos	22
2.1.5. Métodos Pasivos	27
2.1.6. Sensores físicos de conductividad iónica, pH, potencial redox y temperatura.	28
2.1.7. Electroodos PASCO y Sensorex	29
2.1.8. Simulación mediante PHREEQC	30
2.1.9 Python, Visual Studio Code y PEST.....	30
2.2. Estado del arte	31
2.2.1. Neutralización con lechada de cal del drenaje ácido de mina.....	31
2.2.2. Empleo del software PHREEQC para evaluar y diseñar sistemas de tratamiento de aguas ácidas	31
2.2.3. Sensores Virtuales	33
2.2.4. Neutralización con lechada de cal del sistema H_2SO_4 - $Fe_2(SO_4)_3$	34
2.2.5. Modelo cinético de la oxidación de hierro en aguas naturales	35
2.2.6. Modelo cinético de oxidación del ion ferroso proveniente de aguas ácidas de mina y comparación entre distintos reactivos alcalinos.....	35
2.2.7. Modelos cinéticos precipitación de hidróxido férrico	36
2.2.8. Modelo cinético de la oxidación de ferroso y la precipitación de yeso mediante PHREEQC en soluciones ácidas con presencia de Ca^{2+} + y SO_4^{2-}	37
2.2.9. Disolución de la cal hidratada en medio ácido	37
2.2.10. Modelo de la conductividad eléctrica empleado por PHREEQC.....	38
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS, ALCANCE Y OBJETIVOS.....	39

3.1. Hipótesis	39
3.2. Alcance.....	39
3.3. Objetivo general	39
3.4. Objetivos específicos.....	40
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.....	41
4.1. Trabajo Experimental.....	42
4.1.1. Preparación y configuración del experimento.....	43
4.1.2. Ejecución del experimento de neutralización	47
4.1.3. Decantación y filtración	50
4.1.4. Diluciones y análisis químico del líquido filtrado	50
4.1.5. Análisis químico del precipitado formado.....	52
4.2. Simulación del tratamiento de neutralización en PHREEQC.....	53
4.2.1. Selección de la base de datos	53
4.2.2. Búsqueda de propiedades fisicoquímicas.....	54
4.2.3. Simulación con PHREEQC definiendo parámetros iniciales	55
4.2.4. Calibración del modelo	60
4.2.5. Validación del modelo	61
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	62
5.1. Composición soluciones ácidas, propiedades fisicoquímicas lechada de cal y pruebas a menor escala.....	62
5.2 Resultados Solución 1.....	64
5.2.1. Neutralización de 1 litro	64
5.2.2. Optimización de parámetros del modelo cinético de la portlandita mediante conductividad iónica medida por electrodo Sensorex	65
5.3 Resultados solución 2	70
5.3.1. Neutralización de 1 litro	70
5.3.2. Análisis químicos	79
5.3.3. Optimización de parámetros de modelos cinéticos mediante PEST	85
5.3.4. Validación del sensor virtual.....	88
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	92
CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES	94
CAPÍTULO 8. REFERENCIAS.....	96
CAPÍTULO 9. ANEXOS.....	99

9.1. Balance estequiométrico.....	99
9.1.1. Solución 1 preparada sintéticamente	99
9.1.2. Solución 2 preparada sintéticamente	99
9.2. Balance de masa de la formación del precipitado Solución 2	99
9.3. Solución 1	101
9.3.1. Gráfico comparativo de pH tras calibración.....	101
9.3.2. Visual Studio Code.....	101
9.4. Solución 2	105
9.4.1. Gráfico comparativo de pH tras calibración y potencial redox.....	105
9.4.2. Visual Studio Code.....	106
9.5. Códigos de softwares utilizados	109
9.5.1. Código PHREEQC Solución 1	109
9.5.2. Código PHREEQC Solución 2, concentración 10%.....	112
9.5.3. Código implementado en Visual Studio Code	116
9.5.4. Códigos PEST Solución 1, concentración 10% p/p.....	121
9.5.5. Códigos PEST Solución 2, concentración 10% p/p.....	128
9.5.6. Conversión de volumen añadido de lechada de cal a moles	134

Índice de Figuras

Figura 1. Constantes de velocidad de oxidación en función del pH.....	13
Figura 2. Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) que presenta los dominios teóricos para el sistema Fe-O-H-S (Cravotta & Rose, Geochemistry of coal mine drainage, 1998).	14
Figura 3. Diagrama ilustrativo de los medios de oxidación de la pirita (Lottermoser, 2010)...	15
Figura 4. Esquema métodos para tratar el drenaje ácido de mina.	21
Figura 5. Esquema de una planta de tratamiento convencional de aguas ácidas (Aduvire, 2006).	22
Figura 6. Proyecto TADA planta HDS Cordillera, CODELCO.....	26
Figura 7. Solubilidad de los hidróxidos metálicos (Aubé, 2004).	28
Figura 8. Comparación de valores medidos (símbolos) y simulados (curvas) de ion ferroso y pH en función del tiempo. El cambio de color representa las diferentes condiciones experimentales. En la gráfica de pH vs tiempo, de arriba hacia abajo en las curvas, las condiciones corresponden a: tres inyecciones de aire durante la prueba (línea negra), dos inyecciones de aire (línea celeste), una inyección de aire (línea gris), sin aireación externa (línea punteada) y adición de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en lugar de aireación (línea roja) (Cravotta, Interactive PHREEQC- AMDTreat water - quality modeling tools to evaluate performance and design of treatment systems for acid mine drainage, 2021).	32
Figura 9. Esquema general del desarrollo de los sensores virtuales	33
Figura 10. Pasos típicos para el desarrollo de los sensores virtuales	34
Figura 11. Esquema general de metodología experimental y simulación	41
Figura 12. Conductímetro inalámbrico PASCO	44
Figura 13. Conductímetro cableado PASCO	45
Figura 14. Solución ácida 2	45
Figura 15. Solución ácida 1	45
Figura 16. Probeta de dosificación y recipiente para $\text{Ca}(\text{OH})_2$	46
Figura 17. Formación hidróxido de calcio	46
Figura 18. Montaje experimental 5 L solución 2	47
Figura 19. Montaje experimental 5 L solución 1	47
Figura 20. Montaje experimental 1 L solución 1	47
Figura 21. Neutralización por medio de probeta al inicio a 1 L de la solución 2	48
Figura 22. Neutralización por medio de pipeta a 0.5 L de la solución 1	48
Figura 23. Neutralización 5 litros de solución 1	49
Figura 24. Neutralización 5 litros de solución 2	49
Figura 25. Decantación del sólido generado.....	50
Figura 26. Filtración de solución 1 mediante bomba de vacío	50
Figura 27. Filtración de solución 2 mediante bomba de vacío	50
Figura 28. Matrices aforados tras diluciones.....	52
Figura 29. Tomas de muestras a distintos pH	52
Figura 30. Espectrofotómetro de absorción atómica	52
Figura 31. Propiedades termodinámicas extraídas desde base de datos CORE10 en PHREEQC	54
Figura 32. Propiedades termodinámicas de reacciones químicas para completar base de datos principal de PHREEQC.....	55

Figura 33. Input PHREEQC Solución 1	56
Figura 34. Input PHREEQC Solución 2.....	56
Figura 35. Comando EQUILIBRIUM_PHASES para solución 1	56
Figura 36. Comando EQUILIBRIUM_PHASES para solución 2	56
Figura 37. Comando KINETICS PHREEQC Solución 1	57
Figura 38. Comando KINETICS PHREEQC Solución 2	57
Figura 39. Input modelos cinéticos disolución de portlandita y calcita bajo el comando RATES en PHREEQC para solución 1 y 2	58
Figura 40. Input modelo cinético formación de hidróxido férrico bajo el comando RATES en PHREEQC para solución 2.	58
Figura 41. Ejemplo de utilización del comando USER_GRAPH en PHREEQC para generar gráficos de pH, concentración de iones de calcio y conductividad iónica en función del tiempo para la solución 1	59
Figura 42. Ejemplo de utilización de USER_GRAPH en PHREEQC para generar gráficos de pH, concentración de ion férrico y potencial redox en función del tiempo para solución 2	59
Figura 43. Principio del método de optimización por medio de librerías de Python en acople con PHREEQC.....	60
Figura 44. Gráfico de conductividad y pH en función del tiempo.....	64
Figura 45. Gráfico comparativo de la medición de conductividad iónica con electrodo Sensorex y simulación mediante PHREEQC tras calibración para la neutralización de 1 L de solución ácida	67
Figura 46. Coeficiente de correlación calculado mediante software PEST para datos de conductividad iónica medidos experimentalmente por electrodo Sensorex y simulación en PHREEQC.....	68
Figura 47. Resultados optimización de parámetros de modelos cinéticos mediante PEST	68
Figura 48. Gráfico de conductividad y pH en función del tiempo.....	70
Figura 49. Gráfico comparativo de la evolución de la temperatura para ambas soluciones durante la neutralización en función del tiempo	72
Figura 50. Gráfico indicador del comportamiento del pe en función del tiempo mediante PHREEQC.....	74
Figura 51. Gráfico comparativo de la evolución del potencial redox medido experimentalmente y simulado por medio de PHREEQC siguiendo el modelo cinético de formación de hidróxido férrico.....	76
Figura 52. Identificación de las fases predominantes según condiciones termodinámicas de trabajo, siguiendo mediciones experimentales de pH y Eh en diagrama de Pourbaix Fe-S.....	78
Figura 53. Gráfico comparativo de la evolución de los iones de Fe^{3+} en función del pH durante la neutralización	79
Figura 54. Gráfico comparativo de la evolución de los iones de calcio en función del pH durante la neutralización	81
Figura 55. Gráfico cuantitativo representativo de la formación de precipitados de hidróxido férrico y yeso en función del tiempo según simulación en PHREEQC	84
Figura 56. Gráfico comparativo de la medición de conductividad iónica con electrodo Sensorex y simulación mediante PHREEQC tras realizar calibración para la neutralización de 1 L de solución ácida.....	86

Figura 57. Coeficiente de correlación calculado mediante software PEST para datos de conductividad iónica medidos experimentalmente mediante electrodo Sensorex y simulación en PHREEQC	87
Figura 58. Resultados optimización de parámetros de los modelos cinéticos mediante PEST87	
Figura 59. Gráfico de pH en función del tiempo	89
Figura 60. Gráfico comparativo de conductividad iónica	90
Figura 61. Gráfico comparativo del potencial redox en función del tiempo.....	91
Figura 62. Gráfico comparativo de la evolución de pH tras calibración por medio de PHREEQC y sistema monitoreado por Python-Pasco	101
Figura 63. Gráfico comparativo de las mediciones de pH en la neutralización tras distintas calibraciones.....	102
Figura 64. Gráfico comparativo de la conductividad medida en el proceso de neutralización de 1 L de solución ácida mediante electrodo Sensorex y Python-PASCO.....	104
Figura 65. Gráfico comparativo de la evolución de pH tras calibración por medio de PHREEQC y sistema monitoreado por Python-Pasco	105
Figura 66. Gráfico comparativo de la evolución del potencial redox medido experimentalmente con la simulación realizada por medio de PHREEQC considerando el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en equilibrio químico.....	105
Figura 67. Gráfico comparativo de las mediciones de dos electrodos de pH en la neutralización de 1 L de solución ácida tras distintas calibraciones.	106
Figura 68. Gráfico comparativo de la conductividad medida en el proceso de neutralización de 1 litro de solución 2 mediante electrodo Sensorex y sistema Python-PASCO.....	108

Índice de tablas

Tabla 1. Sulfuros comunes que intervienen en la generación de DAM	18
Tabla 2. Reactivos alcalinos utilizados para neutralizar aguas ácidas de mina (Mujuru & Mutanga, 2017)	23
Tabla 3. Resultados de parámetros inorgánicos utilizando lechada de cal (Jiménez, 2017).....	31
Tabla 4. Composición de soluciones ácidas preparadas sintéticamente	39
Tabla 5. Soluciones acuosas estándar de KCl para calibrar sensores de conductividad iónica (Specific conductance: Electrical conductivity of molality-based primary KCl standards, 2006)	44
Tabla 6. Condiciones de medición para equipo de espectroscopía de absorción atómica	51
Tabla 7. Composición soluciones ácidas preparadas sintéticamente	62
Tabla 8. Propiedades químicas y físicas reactivo alcalino hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 (Loba Chemie Pvt. Ltd., s.f.)	63
Tabla 9. Volumen determinado a adicionar de lechada de cal (10%p/p) por litro de solución ácida para alcanzar pH objetivo.	63
Tabla 10. Volumen determinado a adicionar de lechada de cal (5%p/p) por litro de solución ácida para alcanzar pH objetivo en validación del sensor virtual.....	63
Tabla 11. Tabla comparativa de la composición relativa en masa de los principales componentes identificados en el precipitado sólido, considerando el yeso en su fase dihidratada y tetrahidratada	82
Tabla 12. Balance estequiométrico para Solución 1 preparada sintéticamente	99
Tabla 13. Balance estequiométrico para Solución 2 preparada sintéticamente.....	99
Tabla 14. Balance de masa formación sulfato de calcio di hidratado en Solución 2.....	99
Tabla 15. Balance de masa considerando formación de hidróxido férrico anhidro en Solución 2	100
Tabla 16. Resultados balance de masa considerando la formación de hidróxido férrico anhidro	100
Tabla 17. Balance de masa formación de sulfato de calcio dihidratado en Solución 2.....	100
Tabla 18. Balance de masa considerando formación de hidróxido férrico dihidratado en Solución 2.....	100
Tabla 19. Resultados balance de masa considerando la formación de hidróxido férrico hidratado.....	101



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La minería, a través de los siglos, ha formado parte de la historia y el desarrollo económico de los países. Sin embargo, como cualquier actividad productiva, ha ido generando grandes impactos ambientales. Uno de los principales problemas generados en la minería de metales y carbón es la generación del drenaje ácido de mina, que se forma a partir de la oxidación de sulfuros metálicos en presencia de oxígeno atmosférico y agua, generando ácido sulfúrico y liberando metales pesados al agua (Lottermoser, 2010). Chile, un país con una extensa tradición en minería, enfrenta el desafío del manejo del drenaje ácido de mina (DAM), el cual se origina como un subproducto en la minería, debido a la contaminación de las aguas con químicos derivados de faenas mineras, provocando efectos nocivos en el ecosistema acuático, acumulándose con el tiempo y representando un peligro constante (Peña & Araya, 2021).

Este fenómeno altera la calidad del agua y representa un riesgo tanto para la salud humana como animal, debido a la formación de aguas altamente ácidas (pH menor a 4) a partir de la exposición de minerales sulfurados, especialmente la pirita, al oxígeno y agua presentes en el ambiente. Como resultado, se produce comúnmente ácido sulfúrico, un ácido fuerte y altamente corrosivo que disuelve otros minerales contaminantes presentes en las rocas, liberando metales pesados y otros elementos tóxicos en el ambiente. Es por ello que los drenajes ácidos de mina además de un bajo pH contienen una gran cantidad de sólidos disueltos y en suspensión con un alto contenido de sulfatos y metales como Fe, Al, Mn, Cu, Pb, Hg, Cd, Ni, en concentraciones del orden de cientos miligramos por litro.

La gestión de estas aguas ácidas es crucial, ya que deben ser tratadas antes de ser evacuadas a efluentes naturales como ríos, lagunas y océanos para evitar daños ambientales y eludir sanciones legales. Dada la magnitud de las actividades mineras en Chile, resulta fundamental contar con métodos eficientes para monitorear, analizar, y tratar estas aguas ácidas, con el objetivo de proteger los ecosistemas acuáticos y terrestres afectados por esta contaminación.

Para tratar el agua contaminada en Chile, se suele aplicar un tratamiento convencional, el cual está dividido en métodos activos y pasivos. Este tratamiento se basa en procedimientos bien establecidos y ampliamente utilizados en la industria minera debido a su eficacia probada en la neutralización de la acidez y precipitación de metales. Los tratamientos activos dentro de esta categoría los suelen aplicar las grandes empresas mineras, debido a que requieren de una intervención continua y un aporte químico constante. El método más común es la neutralización química, que consiste en añadir reactivos químicos alcalinos como hidróxido de sodio, cal, caliza o lechada de cal para aumentar el pH y precipitar los metales en forma de hidróxidos insolubles. Por otro lado, los métodos pasivos son soluciones que no requieren un aporte continuo de energía o químicos, sino que su eficacia radica en aprovechar procesos naturales para neutralizar la acidez y precipitar metales pesados. Este método se ha implementado principalmente en proyectos de pequeña y mediana minería, donde la construcción de humedales o barreras permeables reactivas actúan como filtros biológicos y químicos,



reduciendo niveles de acidez y removiendo metales a través de la oxidación y la precipitación de hidróxidos metálicos.

Una de las mayores innovaciones dentro de los métodos activos es aplicar la tecnología de lodo de alta densidad (HDS), que se centra en la recirculación de una fracción de lodo generado del proceso, el cual actúa como semilla para la formación de hidróxidos metálicos. A través de este proceso se logra optimizar el tratamiento de neutralización mediante la precipitación de metales, ya que se logra formar un lodo compacto y de mayor densidad, lo que resulta en una disposición más eficiente y segura de los residuos. A su vez, se logra un uso más eficiente de los agentes neutralizantes, debido a que, al recircular el lodo, este ya contiene una cantidad significativa de material que puede neutralizar ácido o facilitar precipitaciones.

En este contexto, el tema de investigación propuesto busca abordar la problemática descrita mediante el desarrollo de un sistema de análisis de aguas basado en sensores virtuales. Un sensor virtual es una herramienta computacional que, a partir de variables fácilmente medibles en línea (como pH, temperatura, conductividad iónica, potencial redox), permite inferir o estimar indirectamente otras variables de difícil o costosa medición, como las concentraciones de especies químicas disueltas. En este caso, se trata de un modelo computacional que combina dichas mediciones en línea con simulaciones geoquímicas realizadas en el *software* PHREEQC, para estimar de manera precisa las concentraciones de especies químicas claves en el tratamiento de neutralización. Esta tecnología permitiría mejorar la dosificación de los agentes neutralizantes en tiempo real, trabajando específicamente con lechada de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Este enfoque innovador podría representar un avance significativo en la sostenibilidad de las operaciones mineras, al lograr una mayor eficiencia del tratamiento, reduciendo el consumo de reactivos químicos, así como también el impacto ecológico causado.

Como aplicación principal de este trabajo, se propone mejorar el tratamiento de neutralización de aguas ácidas de mina mediante el desarrollo de un prototipo de sensor virtual hidro geoquímico. La propuesta innovadora radica en integrar mediciones experimentales en línea, como el potencial redox, la conductividad iónica y el pH, con simulaciones del *software* PHREEQC, lo cual permite predecir el comportamiento del sistema en tiempo real y ajustar la dosificación del agente neutralizante de forma más precisa y dinámica.

En las operaciones actuales de la gran minería, el tratamiento de neutralización con lechada de cal se basa exclusivamente en el monitoreo del pH, el cual, si bien es un indicador importante, presenta ciertas limitaciones. La reacción de neutralización implica múltiples etapas geoquímicas (como disolución, precipitación y cambios redox), y el pH puede cambiar bruscamente al superar puntos de inflexión del sistema, sin reflejar con claridad si la neutralización ha sido eficiente o si aún persisten especies disueltas como Fe^{3+} o SO_4^{2-} . Esto genera incertidumbre operativa, ya que el control por pH no permite anticipar condiciones como sobresaturación, formación incompleta de precipitados o sobreconsumo de reactivos.

Por ello, este trabajo propone monitorear variables más representativas del estado geoquímico del sistema, como el potencial redox y la conductividad iónica, que permiten obtener una visión



más integral del proceso. Además, es las faenas mineras, los análisis químicos suelen realizarse de forma diferida en laboratorio, lo que implica tiempos de espera de varios días. Cuando se obtienen los resultados, las condiciones del sistema ya han cambiado, haciendo ineficiente cualquier ajuste tardío en la operación. En cambio, el sensor virtual desarrollado busca permitir un seguimiento continuo y predictivo, anticipando eventos críticos y optimizando el reactivo.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. Marco teórico

2.1.1. Drenaje ácido de mina

En países como Chile, donde la minería tiene un rol predominante en la economía, se presentan varios problemas ambientales derivados de esta actividad. Especialmente en regiones donde se extraen minerales sulfurados, se presenta el problema del drenaje ácido de mina, una amenaza ambiental constante, la cual se intensifica debido a la vasta cantidad de residuos mineros generados. Las aguas ácidas de mina afectan tanto la vida acuática como la vida terrestre, impactando la salud de las poblaciones y el ecosistema circundante. Esto se debe a que además de la acidez que presenta el agua, contiene metales pesados y sulfatos disueltos, junto con constituyentes orgánicos solubles e insolubles, procedentes de labores mineras, que suele resultar tóxicos para muchas especies. Existen reportes de coloración y turbiedad de aguas de ríos y lagos, como de muerte de miles de peces, afecciones ha ganado y destrucción de cultivos. Debido a que también causa impactos como la acidificación del suelo y la contaminación de las aguas subterráneas, poniendo en riesgo la salud humana, ya que estas aguas son utilizadas para el consumo humano y el riego agrícola (Lottermoser, 2010).

La actividad minera, especialmente la extracción de minerales como el oro, cobre y níquel son los que están directamente relacionados con la generación del drenaje ácido de mina (DAM), el cual tiene efectos perjudiciales sobre la biodiversidad y los cuerpos de agua a largo plazo. Además, la industria minera produce efluentes que contienen sustancias tóxicas, como metales pesados (por ejemplo, Al, Fe, Zn, Cu) y productos químicos (como cianuros), lo que implica graves riesgos tanto para la salud humana como para el medio (Azapagic, 2003).

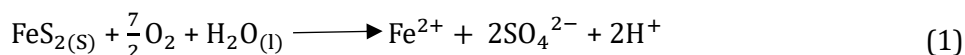
El drenaje ácido de mina es un fenómeno ambiental crítico que se produce de manera natural, se origina producto de la oxidación tanto química como bacteriana de los diversos minerales que se procesan, dentro de los cuales se encuentran minerales de hierro, sulfuros, minerales de carbón, entre otros. En Chile, la mayoría de los minerales que se tratan y producen este problema medio ambiental son los sulfuros, los cuales son estables bajo condiciones fuertemente reductoras. La exposición de estos minerales a condiciones oxidantes los desestabiliza. Al entrar en contacto con oxígeno y agua, se oxidan y forman ácido sulfúrico. Además, la presencia de bacterias cataliza el proceso de oxidación de los sulfuros, específicamente la descomposición de estos, incrementando la tasa de generación de ácido.



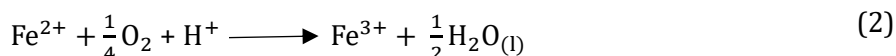
Cuando la oxidación ocurre en presencia de microorganismos se conoce como biótica. También puede ocurrir este proceso sin microorganismos, se conoce como oxidación química abiótica o inorgánica. Ambas degradaciones, biótica, como abiótica, pueden ser causada por oxígeno, es decir, oxidación directa. O por tanto oxígeno como hierro, es decir, oxidación indirecta. Estos diferentes mecanismos de oxidación de los sulfuros se resumen a continuación:

1. Oxidación por oxígeno (oxidación directa abiótica)
2. Oxidación por oxígeno en presencia de microorganismos (oxidación directa biótica)
3. Oxidación por oxígeno y hierro (oxidación indirecta abiótica)
4. Oxidación por oxígeno y hierro en presencia de microorganismos (oxidación indirecta biótica)

La pirita (FeS_2) es el mineral más abundante de los sulfuros, se encuentra en casi todos los tipos de ambiente geológicos y está comúnmente asociada con depósitos de carbón y minerales metálicos. Cuando es expuesta tanto al oxígeno como al agua, se oxida y se produce ácido sulfúrico, un ácido fuerte y corrosivo que provoca la acidificación de las aguas, y la liberación de metales pesados disueltos en ellas (Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn). Además de lo mencionado, estas aguas contienen un gran contenido de sulfato disuelto como resultado de la oxidación de los sulfuros. La siguiente reacción química que se presenta (1), corresponde a la oxidación de la pirita, una reacción exotérmica, que libera calor para contribuir a la naturaleza auto sostenida de la oxidación de los sulfuros en ambientes mineros, facilitando la persistencia del drenaje ácido de mina a lo largo del tiempo. Se logra apreciar la generación del ion sulfato (SO_4^{2-}) mencionado anteriormente, que se solubiliza en las aguas ácidas.



Esta reacción se usa en común para describir los mecanismos de oxidación 1 y 2 mencionados anteriormente, tanto la oxidación directa abiótica como la oxidación directa biótica. Se logra observar la formación de distintos iones, entre ellos iones H^+ que contribuyen a un aumento tanto de la acidez del agua como de los sólidos disueltos totales del agua. Esto induce a una disminución del pH. Por otro lado, se forma ion ferroso, donde si el ambiente circundante es suficientemente oxidante (dependiendo de la concentración de O_2 , el pH y la actividad bacteriana), gran parte del ion ferroso se oxidará a ion férrico (Lottermoser, 2010), de acuerdo con la siguiente reacción exotérmica (2):

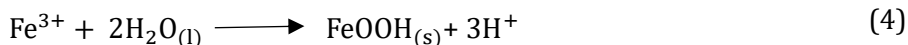
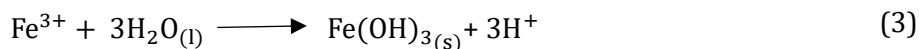


En los reactivos está el hierro en su forma reducida, denominado ion ferroso (Fe^{2+}), que es bastante soluble en soluciones ácidas, lo que facilita su movilidad en el agua contaminada. Sin embargo, bajo condiciones ligeramente más oxidantes, el hierro ferroso se oxida a hierro férrico (Fe^{3+}), el cual es menos soluble. A medida que el pH va aumentando, a valores mayores que 3



principalmente, el ion férrico comienza a experimentar un proceso de hidrólisis, que es un proceso químico mediante el cual las moléculas de agua reaccionan con cationes disueltos; los cationes se unen al grupo hidroxilo y se liberan iones de hidrógeno, causando así la caída del pH. Proceso que es descrito según las reacciones (3) y (4).

Es importante considerar que todo este proceso puede ser acelerado por la presencia de distintos microorganismos (siempre que se den las condiciones para que estén presentes, como ambientes con oxígeno o temperaturas adecuadas), conocidos por su capacidad de obtener energía oxidando compuestos inorgánicos, como el sulfuro, el hierro, el amoníaco o algunos tipos de sales. Por ejemplo, *acidithiobacillus ferrooxidans*, es una bacteria conocida por su capacidad de realizar sus procesos metabólicos a partir de la oxidación del hierro y el azufre, particularmente lleva el Fe^{2+} a Fe^{3+} y algunos sulfuros a sulfatos. Otro microorganismo es *leptospirillum ferrooxidans*, que corresponde a una bacteria similar a la anterior, que se caracteriza por solo metabolizar hierro ferroso y pirita, siendo eficiente sólo en ambientes extremadamente ácidos. Ambos organismos viven en ambientes ácidos y requieren oxígeno para llevar a cabo su metabolismo, siendo altamente resistentes a las concentraciones de metales y participando activamente en la generación de DAM y en la biolixiviación de minerales, llevando un rol fundamental en la oxidación indirecta de la pirita.



Estos compuestos formados son insolubles en agua, se forman especialmente cuando el pH es superior a 3, donde la concentración de Fe^{3+} disuelto disminuye, debido a que su solubilidad está limitada por la precipitación de hidróxidos férricos como oxihidróxidos. Lo que significa que a medida que el agua se neutraliza parcialmente, por ejemplo, por minerales carbonatados, el hierro tiende a precipitar según las reacciones (3) y (4). Como resultado, precipita del agua y forma lodos marrones o de tonos naranjas, que se observan comúnmente en las aguas afectadas por el drenaje ácido de mina. Este precipitado que se forma no solo remueve el Fe^{3+} del agua, sino que también actúa como un adsorbente para otros metales pesados que le dan este carácter tóxico al agua como el plomo, cobre y arsénico, atrapándolos y evitando su disolución en el agua. Esto puede ayudar a mitigar parcialmente la contaminación en ciertas condiciones, pero también genera grandes volúmenes de lodo. Cabe destacar que, pese a esto, muchos metales pesados permanecen en solución en aguas muy ácidas. Y que la formación de lodos férricos genera grandes volúmenes de residuos sólidos que requieren de una gestión adecuada, ya que estos lodos se pueden desoxidar en ciertas condiciones y liberar nuevamente hierro al agua, reiniciando el ciclo de acidificación.

Como se logra apreciar tanto en (3) como en (4) la precipitación del ion férrico disuelto proporciona una acidez significativa a la solución al liberar iones de hidrógeno al agua. Esta reacción disminuye el pH y permite que más Fe^{3+} permanezca en solución, el cual luego

participa de la oxidación de la pirita, lo que resulta en una mayor reducción del pH. Cuando el pH es inferior a 3, existe una gran proporción de ion férrico que permanece en solución y participa en la oxidación de la pirita, debido a que las condiciones son propicias para la oxidación indirecta. En este mecanismo, el férrico actúa como agente oxidante en lugar del oxígeno molecular y es extremadamente eficiente al estar en condiciones ácidas, debido a que el Fe^{3+} es mucho más reactivo que el oxígeno molecular en estas condiciones. Se presenta la reacción química de la oxidación indirecta de la pirita (5), la cinética de oxidación por distintos agentes oxidantes en la Figura 1 y el Diagrama Pourbaix del sistema en la Figura 2.

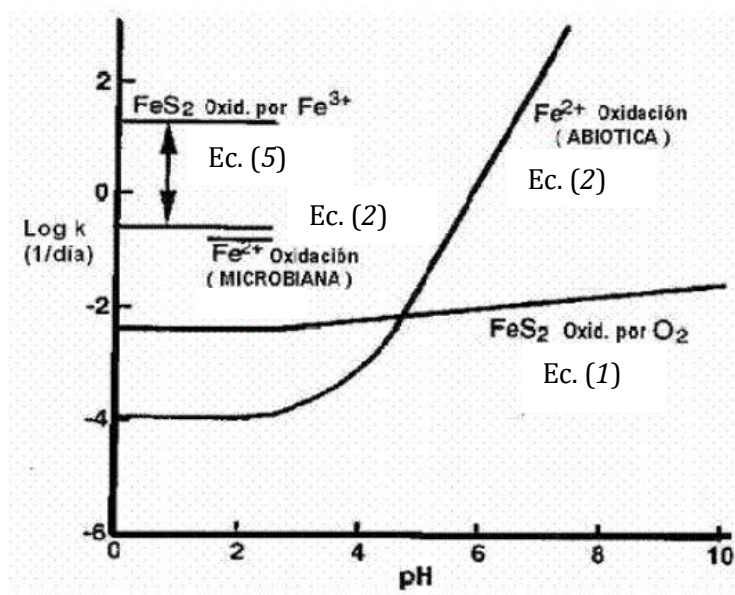
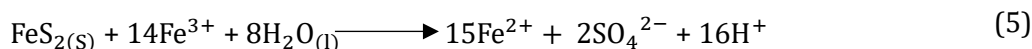


Figura 1. Constantes de velocidad de oxidación en función del pH
(Cravotta & Rose, *Geochemistry of coal mine drainage*, 1998)

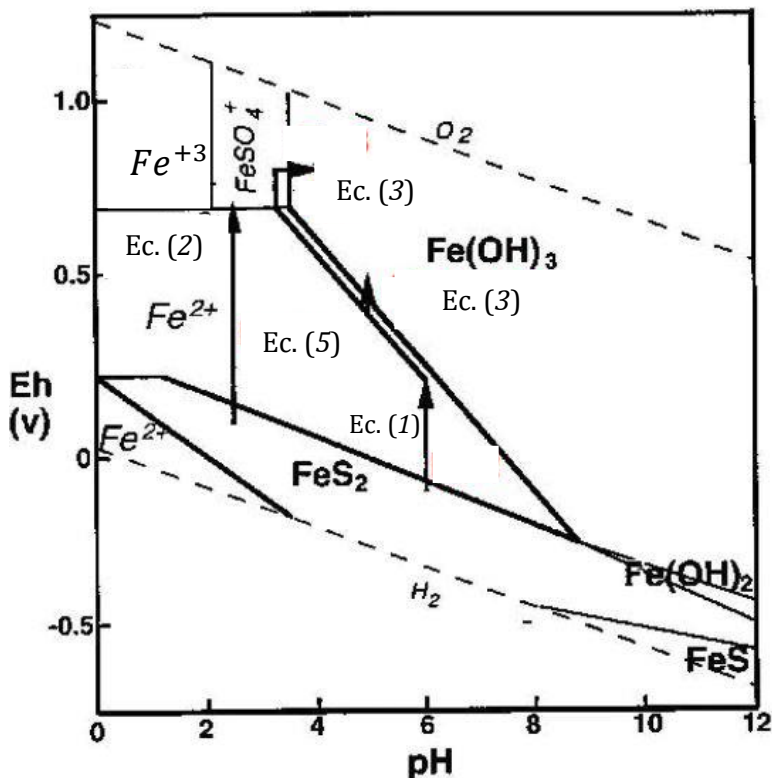


Figura 2. Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) que presenta los dominios teóricos para el sistema Fe-O-H-S (Cravotta & Rose, *Geochemistry of coal mine drainage*, 1998).

La reacción química de la pirita (5), al oxidarse vía indirecta por Fe^{3+} genera Fe^{2+} , este último puede entonces ser oxidado a Fe^{3+} por oxígeno vía reacción (2). El Fe^{3+} a su vez oxida la pirita vía reacción (5), lo que a su vez produce más Fe^{2+} , y así sucesivamente. Estas reacciones mencionadas forman un ciclo continuo de conversión de ion ferroso a ion férrico, seguido por la oxidación de la pirita por ion férrico para producir ion ferroso (ver la Figura 3). Esta propagación cíclica continua hasta que el suministro de pirita, ion férrico u oxígeno al sistema de reacción se agote. O que el pH de la solución aumente significativamente.

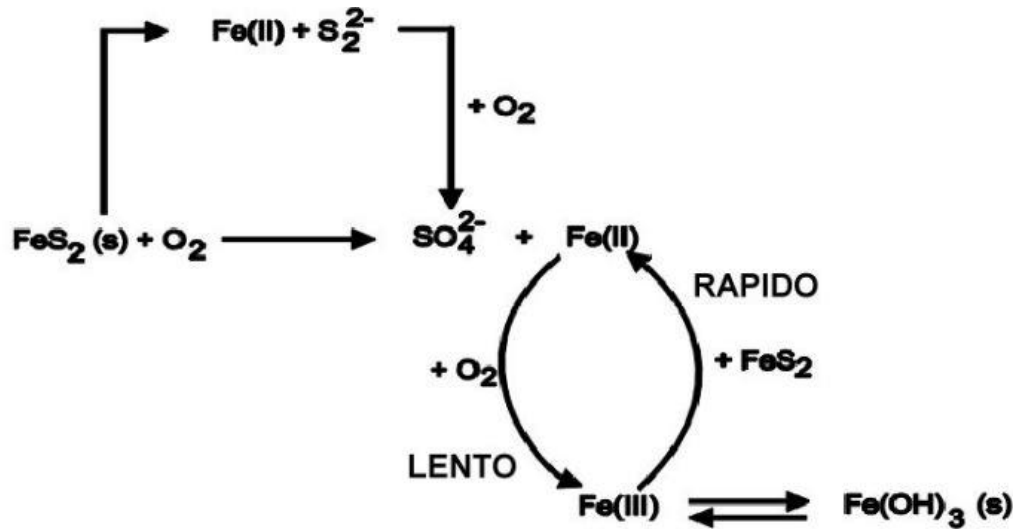
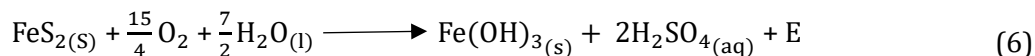


Figura 3. Diagrama ilustrativo de los medios de oxidación de la pirita (Lottermoser, 2010).

Este diagrama ilustrativo resume la propagación cíclica mencionada. La oxidación indirecta de la pirita por ion férrico depende fuertemente del pH de la solución, debido a que, en condiciones neutras o alcalinas, la solubilidad del Fe^{3+} es extremadamente baja, lo que ralentiza y limita significativamente la oxidación de la pirita, ya que tiende a precipitar como hidróxido férrico (3) u oxihidróxido (4) cuando el pH supera aproximadamente el valor de 3.5 según la Figura 2. A menores valores de pH, el Fe^{3+} puede permanecer en solución y actuar como un potente oxidante. Sin embargo, si la concentración de sulfatos es elevada, el Fe^{3+} también puede precipitar como minerales sulfatados, como la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) o la coquimbita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), estos compuestos tienen una alta solubilidad, lo que limita su capacidad para eliminar completamente el Fe^{3+} de la solución ácida (Espinosa, Arteaga, Zambrano, & González, 2015). El modelo simplificado de la oxidación directa biótica o abiótica de la pirita puede ser resumido en una reacción química general:



Esta reacción exotérmica describe la meteorización de la pirita, se destaca la necesidad de agua y oxígeno, e indica la producción de ácido sulfúrico como hidróxido de hierro. Este proceso suele ser acelerado por la presencia de distintos microorganismos como, por ejemplo, *acidithiobacillus ferrooxidans* y *leptospirillum ferrooxidans*. Los cuales se encargan de catalizar la descomposición de los minerales sulfurados, incrementando la tasa de generación de ácido. Estos microorganismos mencionados son bastante importantes en los procesos de biooxidación y biolixiviación de minerales sulfurados, capaces de obtener energía oxidando compuestos inorgánicos, particularmente hierro ferroso y sulfuros, como la pirita, motivo por el cual son claves para el tratamiento de minerales. Son organismos acidófilos y aerobios, lo que significa que prosperan en ambientes muy ácidos y requieren oxígeno para llevar a cabo su metabolismo.



Se encuentran principalmente en ambientes ácidos y ricos en metales, como los desechos mineros y los suelos contaminados por actividades industriales. Desempeñan un rol fundamental en la oxidación indirecta de la pirita, debido a que oxidan el Fe^{2+} a Fe^{3+} , acción que contribuye al aumento de la toxicidad de los cuerpos de agua cercanos debido a la solubilización de metales pesados por la liberación de protones y iones sulfato.

Estas soluciones con bajos valores de pH, adquieren un carácter tóxico y corrosivo, pudiendo contaminar tanto las aguas superficiales como las subterráneas, afectando la calidad del agua potable y los ecosistemas acuáticos. Es por esta razón, que uno de los principales desafíos en la gestión del drenaje ácido de mina es la predicción de su generación. La mineralogía de las rocas varía significativamente entre los sitios mineros, lo que hace difícil y costoso prever con precisión el potencial de generación de DAM. Este proceso depende no solo de la cantidad de sulfuros presentes, sino también de factores como la disponibilidad de oxígeno y agua, la geología local y la química del suelo. La complejidad y variabilidad de estos factores hacen que sea difícil desarrollar métodos estandarizados para la medición y reducción del riesgo de DAM.

“La rapidez con la que se meteoriza la pirita depende de propiedades mineralógicas y factores químicos, físicos y biológicos externos. Las propiedades mineralógicas suelen ser el tamaño de partícula, la porosidad, el área superficial y la cristalografía. Mientras que los factores externos son la presencia de otros sulfuros, la presencia o ausencia de microorganismos, las concentraciones de oxígeno como de dióxido de carbono, la temperatura, el pH y la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de la solución de meteorización” (Lottermoser, 2010, pág. 49).

En (Nordstrom & Alpers, 2000) describen el proceso de oxidación de la pirita como el principal responsable de la formación de aguas ácidas y sostienen que estas reacciones geoquímicas se intensifican en zonas mineras porque el aire tiene mayor acceso a sulfuros a través de las excavaciones y la porosidad generada en las pilas de desechos y residuos. A esto se suma el aumento de la superficie de contacto de las partículas y el cambio de composición química que sufren. Esto sumado a la influencia de los procesos físicos, químicos y biológicos en la formación y movilidad de la contaminación ácida en las aguas, destacando que los factores más determinantes en la generación de acidez son el volumen, la concentración, el tamaño de grano y la distribución de la pirita.

Factores de los que depende la cinética de meteorización de la pirita:

Temperatura: como se comentó previamente en las reacciones químicas, la oxidación de la pirita es un proceso exotérmico, de forma que libera calor durante la reacción. Como resultado, se obtienen temperaturas elevadas producto de la acumulación del calor, lo que favorece el crecimiento de las bacterias termófilas, que aprovechan parte de la energía liberada para realizar sus procesos metabólicos. Además, los desechos que contienen pirita se calientan, acelerando aún más la tasa de oxidación de la pirita, por lo que se produce más ácido sulfúrico y metales pesados en solución. De acuerdo con la ley de Arrhenius, establece que la velocidad de reacción química aumenta con la temperatura, de hecho, se duplica por cada incremento de 10°C (Smith & Thornton, 1992).



Presencia de oxígeno: según lo apreciado en las reacciones químicas la presencia de oxígeno es indispensable para que ocurra tanto la oxidación directa de la pirita (1), como la oxidación de hierro ferroso a hierro férrico (2). La cantidad de oxígeno disponible controla directamente la velocidad de oxidación, cuanto mayor sea la cantidad de oxígeno que entra en contacto con la pirita, más rápida será su oxidación. Además, la presencia de porosidad en desechos mineros facilita la penetración del aire, incrementando la velocidad de reacción.

pH de la solución: corresponde a uno de los factores más críticos en la velocidad de oxidación de la pirita. La cual es más eficiente en ambientes ácidos, a pH bajos, especialmente por debajo de 3.5, donde el hierro férrico que es el más potente agente oxidante es soluble y permanece en solución, actuando como agente oxidante indirecto sobre la pirita (5). Este proceso es muy importante debido que el férrico es un oxidante mucho más fuerte que el oxígeno, el cual acelera la velocidad de oxidación de la pirita.

Superficie de contacto: las reacciones de oxidación ocurren en las superficies de las partículas de pirita. Cuanto mayor sea el área superficial de la pirita, aumentará la reactividad y su respectiva tasa de oxidación. Este factor es clave para los relaves o pilas de estériles, debido a que la exposición masiva de partículas finas de sulfuros al aire acelera enormemente la producción de ácido sulfúrico, y a mayor área superficial, más pirita puede estar en contacto con el oxígeno y agua, lo que incrementa la tasa de oxidación. La oxidación máxima de la superficie de la pirita ocurre a lo largo de grietas o poros.

Cristalografía de la pirita: “las piritas poco cristalinas o con defectos estructurales tienen una red cristalina imperfecta o distorsionada. Esto conduce a un estrés físico en la estructura cristalina que hace que el mineral sea más susceptible al ataque químico.” (Lottermoser, 2010, pág. 50)

Presencia de otros sulfuros: si hay presencia de otros sulfuros en los desechos mineros, puede influir en la tasa de oxidación de la pirita debido a la formación de celdas galvánicas. Cuando dos minerales sulfurados diferentes están en contacto físico directo, los electrones pueden moverse entre ellos, formando una celda galvánica. Durante la meteorización, el sulfuro con el potencial de electrodo más alto está protegido galvánicamente de la oxidación, mientras que el mineral con el potencial de electrodo más bajo se meteoriza más fuertemente. Por ejemplo, entre los tres sulfuros más comunes, pirita, galena y esfalerita, la pirita tiene el potencial de electrodo más alto, lo que significa que la pirita se oxida de manera más lenta al estar en contacto con estos sulfuros, ya que estos últimos se lixivian primero, reduciendo la velocidad de oxidación de la pirita en comparación con cuando está sola (Cruz, Bertrand, Monroy, & González, 2001).

Actividad microbiológica: los ambientes de DAM comúnmente contienen una abundancia de microorganismos, como bacterias, arqueas, hongos, entre otros. Los cuales prosperan en condiciones ácidas o neutras, aeróbicas o anaeróbicas. Las arqueas y bacterias son diversas e incluyen *acidithiobacillus ferrooxidans*, *leptospirillum ferrooxidans*, *ferroplasma spp*, *acidithiobacillus thiooxidans*, *sulfobacillus acidophilus* principalmente, que son conocidas por



desempeñar un rol fundamental en la oxidación indirecta de la pirita, por ejemplo, además de la capacidad de obtener energía para lograr su crecimiento, oxidando compuestos inorgánicos, particularmente ion ferroso y sulfuros, como la pirita (FeS_2). Estos organismos particularmente prosperan en ambientes ácidos y requieren oxígeno para llevar a cabo su metabolismo. Se encargan principalmente de acelerar la tasa de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , donde luego este último, la proporción que no precipita puede seguir oxidando a más sulfuros, aumentando la generación de ácido sulfúrico en el ambiente y sus efectos mencionados (Chen & Yang, 2015).

La generación de drenaje ácido de mina se produce predominantemente a través de la pirita y la marcasita; otros posibles minerales de sulfuros, como se discute en (Mujuru & Mutanga, 2017), se incluyen en la Tabla 1, donde cabe destacar que la generación de DAM no se limita a estos sulfuros, si no que depende en gran medida de la región y el mineral que se está procesando.

Tabla 1. Sulfuros comunes que intervienen en la generación de DAM

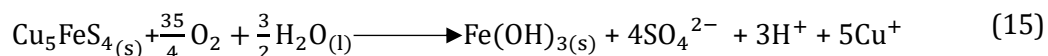
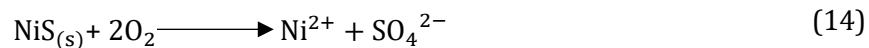
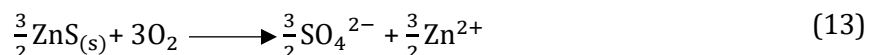
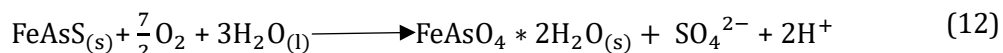
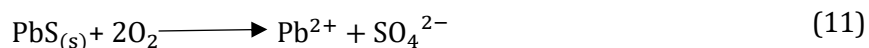
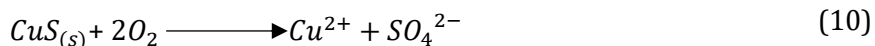
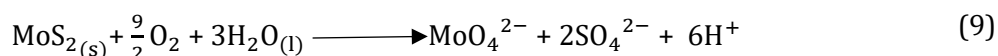
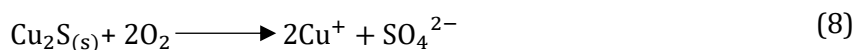
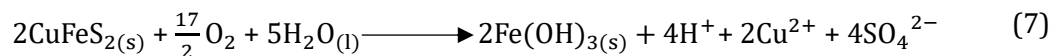
Sulfuro Metálico	Fórmula química
Pirita	FeS_2
Marcasita	FeS_2
Calcopirita	CuFeS_2
Calcosina	Cu_2S
Molibdenita	MoS_2
Covelina	CuS
Galena	PbS
Arsenopirita	FeAsS
Esfalerita	ZnS
Millerita	NiS
Bornita	Cu_5FeS_4

Se observa que tanto la pirita como la marcasita comparten composición química, ambos son minerales formados por disulfuro de hierro, pero tienen grandes diferencias en su estructura cristalina y comportamiento geoquímico, lo que afecta la manera en que contribuye a la formación de drenaje ácido de mina. La pirita tiene una estructura cúbica (isométrica), mientras que la marcasita tiene una estructura ortorrómbica, lo que la hace menos estable y más reactiva en condiciones ambientales. Es por ello, que esta última es mucho más reactiva y tiende a oxidarse más rápidamente que la pirita, aunque a diferencia de esta, es bastante menos común. En cuanto a las condiciones de formación, la pirita se encuentra en mayor variedad de ambientes geológicos, mientras que la marcasita se forma principalmente en condiciones de baja temperatura y alta acidez. Físicamente, la pirita tiene un color amarillo brillante, mientras que la marcasita es de color más pálido y tiene una estructura más frágil, lo que facilita su alteración en contacto con la humedad. Para concluir, ambos minerales contribuyen al DAM, siendo la pirita la fuente principal debido a su abundancia, mientras que la marcasita, genera



un impacto más rápido y agresivo cuando está presente en los depósitos mineros (Evangelou, 1995).

Algunos sulfuros pueden producir cantidades significativas de ácido, las siguientes reacciones químicas enseñan los productos formados de los sulfuros presentados anteriormente en la Tabla 1 donde en la mayoría se generan iones de hidrógeno y sulfato, los cuales forman ácido sulfúrico.



Además de la pirita, otros sulfuros también presentes en estos depósitos generan drenaje ácido de mina, como la calcopirita, galena y arsenopirita, influenciando la química de las aguas mineras al oxidarse, aunque con diferentes tasas de reacción. La meteorización de estos sulfuros puede ocurrir mediante oxidación directa o indirecta con la ayuda de oxígeno o hierro y bacterias. Los minerales sulfurados entre sí difieren en su producción de ácido, tasa de reacción y grado de resistencia a la meteorización, dependiendo de su composición química, estructura cristalina y la presencia de elementos traza.



Estudios han demostrado que sulfuros como la pirita, marcasita y pirrotina son los más reactivos, generando aguas de bajo pH y liberando grandes cantidades de ácido sulfúrico. Por el contrario, sulfuros como la galena y covelina son menos reactivos debido a la formación de minerales secundarios insolubles como la anglesita, que encapsulan el mineral, limitando su oxidación. Sulfuros como la molibdenita son altamente resistentes a la oxidación y no generan acidez significativa, incluso en condiciones aeróbicas.

La oxidación de los sulfuros de hierro tiene un papel muy importante en la producción de ácido, debido a que el hierro liberado en su forma ferrosa (Fe^{2+}), se oxida a férrico (Fe^{3+}), que luego experimenta hidrólisis, liberando protones y generando más acidez. Los minerales que contienen hierro como la calcopirita, marcasita, bornita y pirita son mucho más ácidos que aquellos que no contienen hierro, como la galena o esfalerita.

La velocidad de oxidación de algunos sulfuros, como la arsenopirita, está fuertemente influenciada por el contenido de oxígeno disuelto y la presencia de Fe^{3+} , debido a que este último puede oxidarla hasta diez veces más rápido que el oxígeno, acelerando la liberación de arsénico en condiciones ácidas, contaminando las aguas con este elemento tóxicos (Lottermoser, 2010).

2.1.2. Neutralización

El Drenaje Ácido de Mina deteriora la calidad del agua, generando efectos perjudiciales en los ecosistemas acuáticos y representando un riesgo significativo para la salud humana y animal. Esto se debe a la formación de aguas altamente ácidas con elevadas concentraciones de metales pesados y sulfatos disueltos. Estas sustancias tóxicas pueden alcanzar niveles críticos, afectando tanto la vida acuática como terrestre, acumulándose con el tiempo y convirtiéndose en una amenaza constante.

El impacto ambiental del DAM es profundo y duradero. Puede provocar la pérdida de biodiversidad, afectando gravemente a plantas, animales y microorganismos acuáticos. Además, su infiltración en el suelo compromete la calidad de los terrenos agrícolas. A esto se suma el alto costo económico de la remediación, ya que en muchos casos los daños son irreversibles debido a la persistencia de la acidez y los contaminantes en el medio ambiente durante décadas o incluso siglos.

Para mitigar este impacto socioambiental, es fundamental tratar estas aguas ácidas antes de su vertido en cuerpos naturales como ríos, lagos y océanos. Dada la magnitud de la actividad minera en Chile, resulta imprescindible contar con métodos eficientes para monitorear, analizar y tratar estos subproductos, garantizando así la protección de los ecosistemas acuáticos y terrestres. Además, las consecuencias legales y económicas por daño ambiental no son menores, ya que la contaminación del agua puede perdurar durante siglos debido a la continua reacción de los minerales sulfurados en presencia de oxígeno y agua, generando más ácido y perpetuando el problema.

En Chile, para mitigar los impactos ambientales, se suelen realizar tratamientos convencionales y tratamientos no convencionales. Cada uno de estos tratamientos, se divide en métodos activos y pasivos, según el grado de intervención necesaria y la fuente de energía requerida para su funcionamiento, esto se detalla en la siguiente Figura 4.

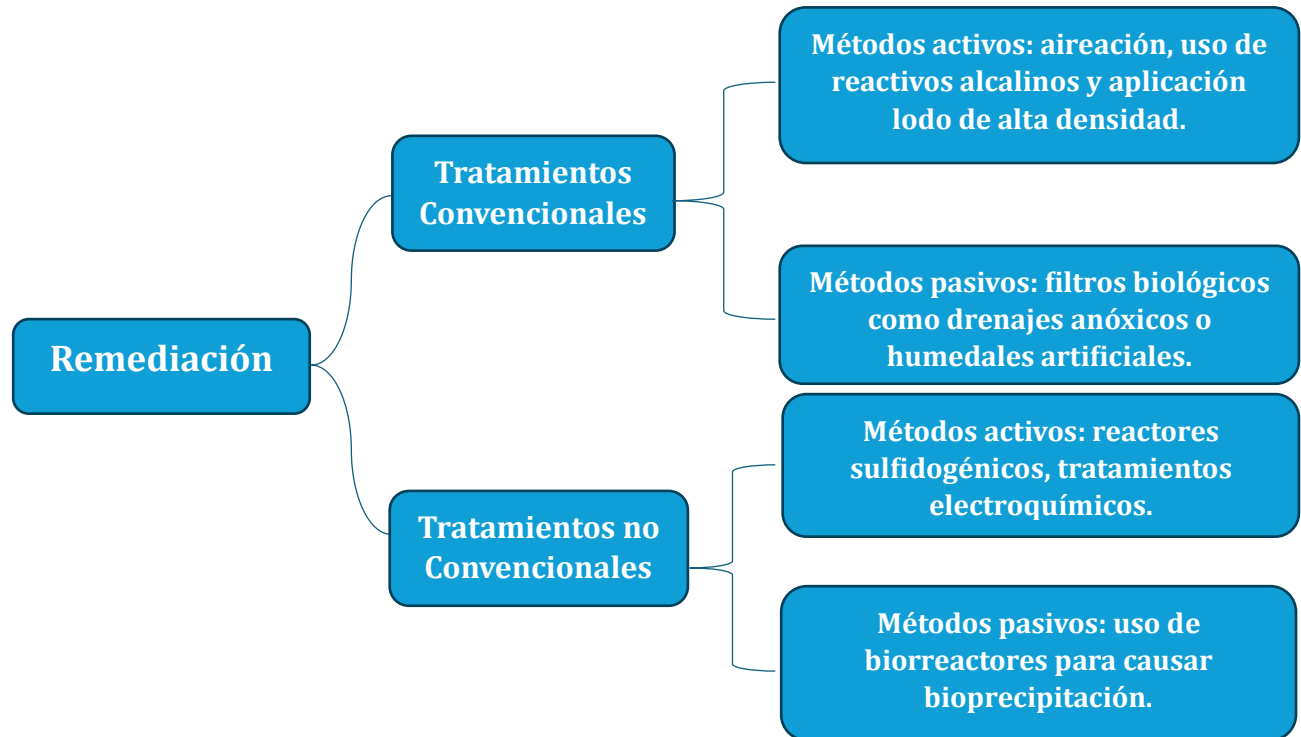


Figura 4. Esquema métodos para tratar el drenaje ácido de mina.

2.1.3. Tratamientos Convencionales

Los tratamientos convencionales se profundizarán en esta investigación, debido a que son los mayormente utilizados en la industria minera en Chile. Se tratan de procedimientos bien establecidos que tienen una gran eficacia y permiten manejar grandes volúmenes de aguas contaminadas. Estos métodos incluyen principalmente la etapa de aireación para que ocurran procesos de oxidación y también la neutralización química de las aguas ácidas mediante el uso de reactivos alcalinos como el hidróxido de calcio, el carbonato de calcio, el hidróxido de sodio, entre otros. No sólo se basa en el uso de reactivos alcalinos, también se suelen aprovechar procesos naturales, donde por medio de filtros biológicos, se promueve la oxidación, se neutraliza la acidez y se forman condiciones para que precipiten los metales pesados. Mismos objetivos que al agregar reactivos alcalinos, pero se presentan diferencias tanto en el tiempo que toman, como su asociado costo, mantenimiento, eficiencia e intervención que se requiere.

2.1.4. Métodos Activos

Los métodos activos son aquellos que las grandes empresas mineras suelen aplicar, ya que deben de existir recursos suficientes para mantener una intervención continua y un aporte constante de energía, por ejemplo, para los reactores de aireación que deben de estar presentes para que ocurran los procesos de oxidación necesarios de los metales, así como también de los reactivos químicos para lograr que el tratamiento sea efectivo. El proceso de neutralización química es el aplicado por estos sistemas que utilizan reactivos alcalinos, como carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, principalmente, los cuales se dosifican de manera regular para suprimir la acidez del agua y ajustar el pH, al mismo tiempo que se remueven los metales pesados disueltos en el agua, haciéndolos precipitar en forma de hidróxidos.

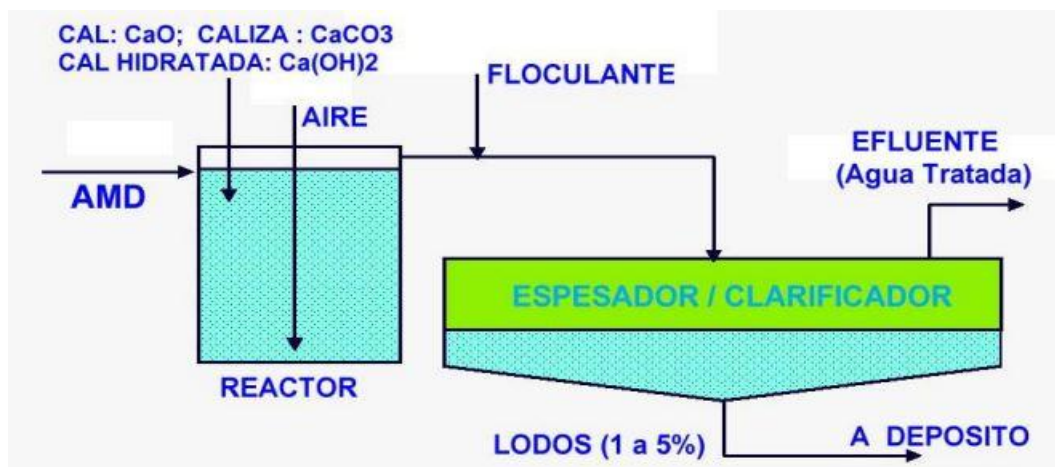


Figura 5. Esquema de una planta de tratamiento convencional de aguas ácidas (Aduvire, 2006).

La Figura 5 representa el proceso más común utilizado para el tratamiento de aguas ácidas, que comienza con la entrada del drenaje ácido de mina (AMD) a las cubas de neutralización, donde se adiciona un reactivo neutralizante hasta alcanzar un pH objetivo en torno a 10-11. Al mismo tiempo hay inyección de aire para que ocurran las reacciones necesarias de oxidación, principalmente la oxidación del ion ferroso presente en el agua a ion férrico (2) y la oxidación del manganeso, formando un precipitado de dióxido de manganeso. Luego al agua tratada se le adiciona floculante para separar la fase líquida de las fases sólidas que aún estén presentes de una forma más rápida, pasando por el clarificador, donde una vez que decanta la fase sólida, es trasladada al depósito de lodos, y por su parte el agua tratada, es descargada por medio de rebose para volver a ser utilizada como agua de procesos.

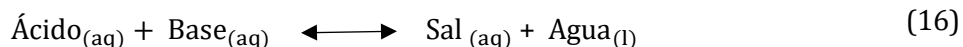
En la Tabla 2 se resumen los principales reactivos alcalinos utilizados para neutralizar:



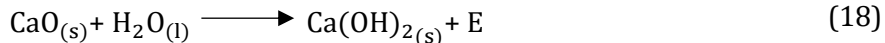
Tabla 2. Reactivos alcalinos utilizados para neutralizar aguas ácidas de mina
(Mujuru & Mutanga, 2017)

Reactivo	Fórmula química	Ventajas	Desventajas
Hidróxido de calcio (lechada de cal)	Ca(OH)_2	Bajo costo, alta disponibilidad, eficiente en neutralización y precipitación de metales.	Genera grandes volúmenes de lodos, requiere un manejo adecuado.
Carbonato de calcio (caliza)	CaCO_3	Económico, alta disponibilidad, de fácil manejo al ser menos reactivo.	Reacción lenta, menor capacidad de neutralización.
Hidróxido de sodio (soda cáustica)	NaOH	Altamente efectivo y rápido para elevar pH, genera menor volumen de lodos comparado con la cal.	Alto costo, corrosivo, requiere manejo especializado.
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	Buen neutralizante, menos corrosivo que NaOH , es eficaz en la precipitación de metales.	Más caro que la cal, incrementa sodio en el agua.
Amoníaco	NH_4OH	Rápido y eficaz en ciertos sistemas industriales controlados.	Tóxico, riesgo ambiental, limitado uso en minería.

El proceso de neutralización por su parte consiste en una reacción química entre un ácido y una base, los cuales forman sal y agua. Durante esta reacción, los iones hidronio (H^+) del ácido reaccionan con los iones hidroxilo (OH^-) de la base para formar agua. De esta manera, se neutraliza la acidez en este caso de las aguas ácidas, dando lugar a productos con un pH en torno a 7.

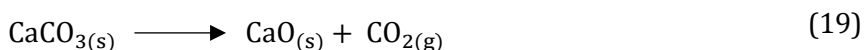


Por ejemplo, el principal reactivo alcalino que se suele utilizar en la gran minería en Chile es la lechada de cal, una mezcla de hidróxido de calcio con agua, donde se forma Ca(OH)_2 , que logra ser altamente eficiente, además de ser bastante económica y existir mucha disponibilidad en nuestro país. Es capaz de elevar rápidamente el pH de las aguas ácidas, neutralizando la acidez y facilitando la precipitación de metales pesados en forma de hidróxidos insolubles, como el aluminio, hierro, cobre y zinc. Es ideal para tratar grandes volúmenes de drenaje ácido de mina, ya que posee una alta capacidad neutralizante y reúne condiciones para formar lodos densos que retienen los metales, lo que facilita su disposición final y reduce el impacto ambiental. A continuación, se presenta la reacción de preparación de la lechada de cal:

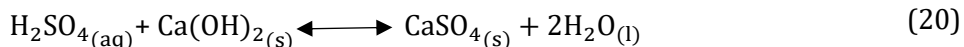


El Ca(OH)_2 se produce mediante el apagado de la cal viva (óxido de calcio), que consiste en la reacción presentada de CaO con agua. Esta ecuación corresponde a una reacción exotérmica, donde se libera una cantidad significativa de calor a medida que el óxido de calcio reacciona, proceso durante el cual la temperatura puede elevarse considerablemente.

Cabe destacar que la lechada de cal (Ca(OH)_2), la cal (CaO) y la caliza (CaCO_3) están interconectadas dentro del ciclo de la cal, un proceso que involucra la producción y transformación de estos compuestos. El punto de partida del ciclo es por medio de la piedra caliza (CaCO_3), la cual es una roca sedimentaria compuesta principalmente por carbonato de calcio. Al calentar esta piedra a altas temperaturas en un horno (proceso de calcinación), se produce la descomposición térmica del carbonato de calcio según la siguiente reacción:

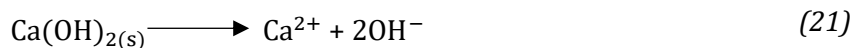


Donde luego, la cal viva generada se transforma en cal hidratada al mezclarse con agua, en el proceso exotérmico llamado apagado de cal (18). Esta lechada de cal (Ca(OH)_2) es la que se usa ampliamente en el proceso de neutralización de drenajes ácidos de mina, debido a que presentan las mejores propiedades en comparación con el resto de los reactivos alcalinos presentados en la Tabla 2. La reacción de neutralización del drenaje ácido se describe a continuación:

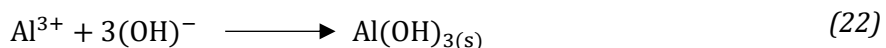


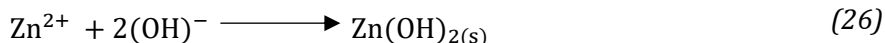
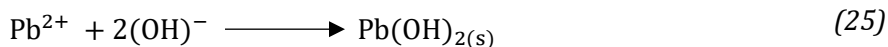
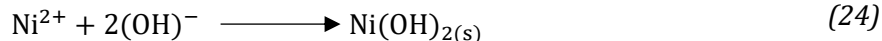
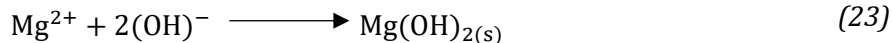
El sulfato en el agua, y el ácido sulfúrico, se eliminan del agua de contacto mediante la adición de lechada de cal debido a la precipitación de sulfato de calcio di hidratado, más conocido como yeso, el cual forma parte importante del lodo producido en el proceso.

La cal hidratada, es ligeramente soluble en agua, al entrar en contacto con el agua ácida, ocurre la disociación, donde se liberan los siguientes iones:



Los iones de calcio se combinan con el sulfato presente en la solución, reduciendo su concentración por medio de la precipitación química, formando el yeso, como se mencionó anteriormente. Por otro lado, una proporción de los iones de hidróxido se encargan de neutralizar los protones (H^+) presentes en las aguas ácidas, elevando el pH de la solución (17) y la otra proporción de los hidróxidos (OH^-) en solución reaccionan con los metales pesados presentes en la solución ácida, formando hidróxidos metálicos insolubles que precipitan, dándole una mayor consistencia al lodo generado, de acuerdo con las siguientes reacciones:





Retomando lo mencionado anteriormente, es importante destacar que este método activo necesita energía para mover los fluidos y mantener en funcionamiento los equipos, lo que implica costos operativos y de mantenimientos continuos. Una de las principales ventajas de este método es que suelen ser rápidos y eficientes, lo que es indispensable para minas con grandes volúmenes de aguas ácidas que requieren un tratamiento inmediato para cumplir con las normativas ambientales. También permiten un control preciso del pH y la dosificación de reactivos, siendo ideal para operaciones que necesitan de un control inmediato de la calidad del agua. Uno de sus inconvenientes es que pueden generar residuos adicionales, como lodos metálicos, que también deben ser gestionados adecuadamente.

Sin embargo, un proceso avanzado de este método para disminuir el impacto ambiental es la implementación de la tecnología *High Density Sludge* (HDS), que permite minimizar la cantidad de residuos generados. Esta tecnología optimiza el proceso de neutralización a través de la recirculación de los lodos, lo que no solo permite una mayor compactación y densidad de estos, sino que también mejora la eficiencia del uso de reactivos y la precipitación de metales. Al recircular el lodo formado, este ayuda a mejorar la cinética de las reacciones de precipitación al proveer una gran superficie de reacción (debido a que contiene núcleos de hidróxidos). También cataliza las reacciones de oxidación. Al mismo tiempo, se reduce la cantidad de reactivo alcalino utilizado, contribuyendo a una menor generación de residuos y una disposición más eficiente de los mismos. Todas las reacciones arriba mencionadas se benefician con el reciclo del lodo. Este reciclo se considera crítico para el buen funcionamiento del proceso HDS. En la Figura 6 se observa el proceso detalladamente:

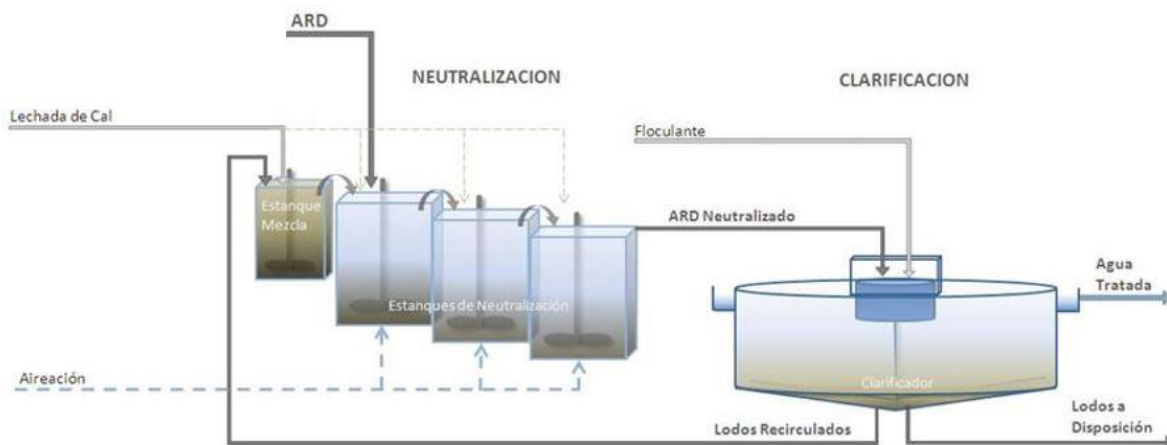
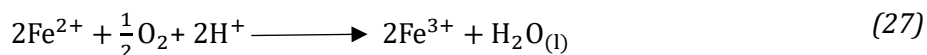


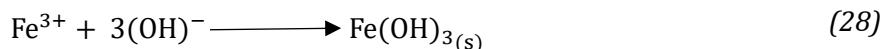
Figura 6. Proyecto TADA planta HDS Cordillera, CODELCO.
(Corporación Nacional del Cobre de Chile (CODELCO), 2013)

La planta HDS está constituida por una serie de estanques o reactores vigorosamente agitados y aireados donde se efectúa la neutralización de las aguas ácidas mediante lechada de cal mezclada con lodos recirculados. El efluente neutralizado de los estanques agitados es llevado a un clarificador donde parte del lodo obtenido en el fondo (*underflow*) es recirculado al estanque de mezcla lodo-cal en una determinada proporción (12-20%), la otra parte del lodo es enviada al cajón distribuidor de colas de flotación. El rebose del clarificador (*overflow*) es el agua tratada. El objetivo fundamental de la planta HDS es el cumplimiento de los compromisos ambientales, en específico, lo referido a la calidad de las aguas y a la gestión de los residuos.

En esta planta ocurren 4 procesos simultáneos al agregar el reactivo alcalino, para este caso en particular, lechada de cal. Corresponden a los procesos de neutralización (17), oxidación (29), precipitación (22) y formación de yeso (20). La planta emplea el proceso HDS para neutralizar el ácido y oxidar y precipitar los metales. Los sólidos precipitados se eliminan del agua tratada en el clarificador con la ayuda de floculantes. La remoción del manganeso y del hierro es dependiente de la oxidación con aire, catalizada por la presencia de sólidos en el lodo reciclado. Para el caso del hierro, el ion ferroso (Fe^{2+}) presente es mucho más estable en solución acuosa que el ion férrico (Fe^{3+}), pero se oxida rápidamente en presencia de aire, de acuerdo con la siguiente reacción:



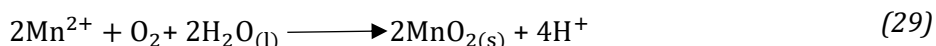
Donde luego el ion férrico reacciona con los iones hidroxilo y precipita como hidróxido férrico:





El hidróxido férrico tiene muy baja solubilidad. En resumen, al agregar aire a los reactores, el ion ferroso se oxida y precipita como hidróxido férrico, siendo removido de la solución ácida. El precipitado formado ayuda a la consistencia del lodo al adsorberse en él los hidróxidos de los otros metales presentes formando co-precipitados.

Por otro lado, se tiene la química del manganeso, el cual puede estar presente en solución en tres estados de oxidación, Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} . La forma más común y estable en solución bajo condiciones reductoras o medios ácidos es Mn^{2+} , en este estado, es soluble. Mientras que, en los otros estados, puede estar presente, pero en menores cantidades. Resulta preferible eliminar el manganeso del agua ácida como un óxido, y es que cuando el manganeso se oxida (Mn^{4+}), se forma un compuesto sólido, el dióxido de manganeso, $MnO_{2(s)}$, un precipitado insoluble que es más estable en condiciones oxidantes y con pH más altos. Se prefiere eliminar en este estado, debido a que de esta manera se reduce el consumo de cal y mejora la calidad y estabilidad del lodo. Este metal se oxida de acuerdo con la siguiente reacción:



Típicamente sobre pH 9 se produce la precipitación de MnO_2 , un sólido de color oscuro, cuya formación depende de que se añada lechada de cal para aumentar el pH y volver este proceso más eficiente.

Como se mencionó antes, todas las reacciones presentadas se benefician con el reciclo del lodo, ya que ayuda a mejorar la cinética de las reacciones de oxidación y precipitación al proveer una gran superficie de contacto. Además, se puede indicar que la efectiva remoción de sulfato y metales de una forma químicamente estable es el resultado de la formación de co-precipitados con hierro sobre la superficie de las partículas de lodo reciclado, incrementando así su tamaño y densidad. Mientras más grande sea el tamaño de los precipitados, mejor es la separación desde el agua en el clarificador ya que las partículas sedimentarán de mejor forma. Por último, otra ventaja a destacar de este proceso es el aumento de la eficiencia del uso de la cal.

2.1.5. Métodos Pasivos

Teniendo en cuenta que los métodos activos tienen costos elevados, en ocasiones es necesario buscar la viabilidad de aplicar otros métodos de tratamiento como los sistemas pasivos. Estos no requieren un suministro continuo de reactivos o energía. Sino que se encargan de aprovechar procesos naturales para neutralizar la acidez y precipitar los metales pesados. Estos tratamientos son más adecuados para la minería mediana y pequeña, donde el volumen de aguas contaminadas es menor y los recursos disponibles son limitados. Ejemplos comunes de este tratamiento lo son la construcción de humedales artificiales, donde las plantas y microorganismos actúan como filtros biológicos, cambiando condiciones de pH y Eh, promoviendo la oxidación y precipitación de metales, junto con suprimir la condición de acidez. Las barreras permeables reactivas también son otra opción pasiva, donde los materiales reactivos colocados en el subsuelo facilitan la remoción de metales y la neutralización del agua a medida que esta fluye a través de ellos. Además de estos, existen drenajes anóxicos, balsas

orgánicas y sistemas de producción alcalina. El tratamiento a utilizar depende del flujo y de la concentración de contaminantes que tenga. El objetivo principal es la supresión de la acidez, la precipitación de metales pesados y la eliminación de sustancias contaminantes. Para ello es de suma importancia conocer la solubilidad de los hidróxidos en estos tratamientos, la cual se aprecia en la siguiente Figura 7.

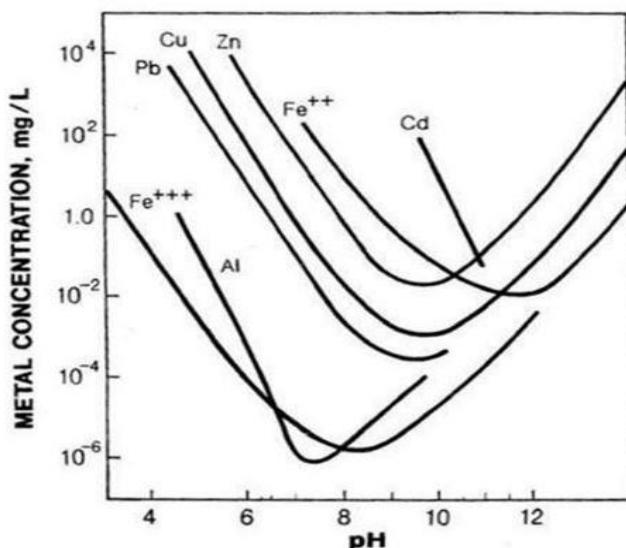


Figura 7. Solubilidad de los hidróxidos metálicos (Aubé, 2004).

2.1.6. Sensores físicos de conductividad iónica, pH, potencial redox y temperatura.

Conductividad iónica

Corresponde a una medida de la capacidad de una solución para conducir electricidad, y está directamente relacionada con la concentración de iones en la solución. Cuantos más iones haya en la solución, mayor será su capacidad para conducir electricidad. Los iones cargados, como el H^+ o el OH^- , y otros iones metálicos, son los que permiten la conducción. Un parámetro muy importante en la evaluación de la contaminación de las aguas ácidas, ya que una alta conductividad, puede indicar la presencia de altos niveles de sulfatos, metales y otros contaminados disueltos en el agua. Se mide en siemens o micro siemens por centímetro.

pH

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución, basado en la actividad de iones de hidrógeno (H^+) presentes en la misma. Se define como el logaritmo negativo de la actividad de los iones de hidrógeno en una solución:

$$pH = -\log [H^+] \quad (30)$$



Valores menores a 7 indican una solución ácida, un pH de 7 indica una solución neutra, y valores mayores a 7 indican una solución básica o alcalina

Potencial redox

El potencial de reducción- oxidación es una medida de la capacidad de una solución para ganar o perder electrones en una reacción química, es decir, para oxidarse o reducirse. El valor del potencial redox se mide en milivoltios (mV) e indica el estado de oxidación general del medio, siendo los valores positivos indicativos de condiciones oxidantes, mientras que los valores negativos reflejan condiciones reductoras. La fórmula general para describir el potencial redox se basa en la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (31)$$

Donde E corresponde al potencial redox observado a las condiciones de temperatura definidas, E° es el potencial estándar de la especie en cuestión, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en Kelvin, n es el número de electrones transferidos en la reacción y F es la constante de Faraday. Mientras que Q corresponde a la razón de las concentraciones iniciales de los productos sobre las concentraciones iniciales de los reactantes (ambas elevadas a su respectivo coeficiente estequiométrico).

Temperatura

Corresponde a una magnitud termodinámica que cuantifica la energía cinética promedio de las moléculas de un sistema. Se expresa en unidades del sistema internacional, Kelvin, o en grados Celsius.

La temperatura es un parámetro crítico debido a que influye en la cinética de las reacciones químicas, la solubilidad de los metales pesados y la eficiencia de los procesos de precipitación y neutralización. Afecta también la velocidad de disolución y precipitación de compuestos como hidróxidos y sulfatos, así como también la formación de productos como el yeso.

2.1.7. Electrodos PASCO y Sensorex

Los electrodos PASCO son sensores diseñados para medir parámetros fisicoquímicos en soluciones, como pH, conductividad iónica, temperatura, oxígeno disuelto y potencial redox. Se suelen usar en laboratorios educativos y de investigación para monitorear la calidad del agua y experimentos químicos. Funcionan conectándose a la interfaz inalámbrica Bluetooth o mediante USB a dispositivos como computadoras o teléfonos. Donde el electrodo al sumergirse en la muestra líquida captura señales eléctricas relacionadas con la propiedad medida y las convierten en datos digitales en tiempo real.

El *software* de PASCO para la adquisición y análisis de datos es *SPARKvue*, el cual permite visualizar en tiempo real las mediciones, registrar y exportar los datos en gráficos y tablas. Además, permite realizar ajustes de calibración previa y de parámetros específicos.

Por su parte, los electrodos Sensorex son sensores de alta precisión diseñados para medir pH, conductividad, potencial redox, oxígeno disuelto y temperatura en aplicaciones industriales.



Suelen ser robustos y resistentes a la corrosión, garantizando mediciones confiables. Su integración con sistemas de automatización y el *software Zeus Mobile* facilita el monitoreo en tiempo real, el análisis de datos y la calibración remota. Este *software* mencionado está diseñado para la gestión de mediciones y registro de datos de los electrodos.

2.1.8. Simulación mediante PHREEQC

La simulación corresponde a una herramienta que permite modelar procesos a escala industrial, logrando estimar rendimientos del proceso, así como también los productos obtenidos en distintas etapas de este. Permite identificar los distintos factores y variables que lo afectan.

PHREEQC es un programa de computadora libre escrito en los lenguajes de programación C y C++, diseñado para realizar una amplia variedad de modelaciones y cálculos geoquímicos acuosos. Permite estudiar disoluciones y precipitación de minerales, especiaciones, reacciones redox y neutralización de sustancias a distintas condiciones. Permite simular reacciones químicas acuosas, de intercambio iónico, transporte de solutos en sistemas naturales y contaminados. Esta herramienta de modelación geoquímica permite estudiar la neutralización de aguas ácidas de mina, modelando los efectos de agregar reactivos alcalinos, junto con incorporar la cinética de reacción y de equilibrio. Para la siguiente investigación, este *software* se utilizará para predecir cambios de pH, potencial redox, conductividad iónica y evaluar que especies químicas precipitan, también permite simular la especiación de metales (de qué forma química están presentes), al añadir reactivos alcalinos para neutralizar. Además, permite evaluar condiciones como el tiempo de residencia, la composición química del agua inicial y a lo largo del proceso.

2.1.9 Python, Visual Studio Code y PEST

Python es un lenguaje de programación de alto nivel, reconocido por su sintaxis simple y legible. Es altamente utilizado en desarrollo web, ciencia de datos y automatización debido a su extensa biblioteca estándar y la compatibilidad que presenta con múltiples plataformas. Por su parte, *Visual Studio Code* es un editor de código fuente gratuito y multiplataforma desarrollado por Microsoft, que ofrece una amplia gama de herramientas para el desarrollo de *software*, incluyendo soporte para múltiples lenguajes de programación, control de versiones y una gran cantidad de extensiones. Puede actuar como una interfaz eficiente para conectar sensores PASCO con Python, permitiendo la medición en línea a través de Bluetooth. Esto facilita la ejecución de pruebas y código en tiempo real, monitoreando variables como pH y conductividad iónica, convirtiéndose en una herramienta clave para la adquisición, procesamiento y visualización de datos experimentales.

Además, *Visual Studio Code* también puede servir como interfaz entre PHREEQC y Python, permitiendo la automatización y optimización de modelos cinéticos a partir de datos experimentales y de simulación. Mediante librerías como PhreeqPy y herramientas de optimización como CasADi, se pueden ajustar dinámicamente parámetros como constantes

cinéticas y coeficientes de reacción, minimizando la diferencia entre los valores simulados y los obtenidos en el laboratorio.

El programa computacional PEST puede ser utilizado como una herramienta de calibración automática para ajustar modelos hidro-geoquímicos desarrollados en PHREEQC. PEST trabaja optimizando parámetros como constantes cinéticas, coeficientes de disolución o saturaciones, mediante la minimización de una función objetivo que representa las diferencias entre los valores simulados y los datos experimentales. A través de un proceso iterativo, PEST modifica los parámetros del modelo, ejecuta PHREEQC de manera controlada y compara los resultados hasta alcanzar la mejor coincidencia posible. Esta integración facilita la calibración automática de modelos cinéticos, permitiendo mejorar la precisión de las predicciones en distintos procesos.

2.2. Estado del arte

2.2.1. Neutralización con lechada de cal del drenaje ácido de mina

(Jimenez, 2017) investigó en profundidad el problema del drenaje ácido y sus métodos de tratamiento con distintos reactivos alcalinos. Se encargó de examinar la eficiencia de neutralización de aguas ácidas de mina mediante el uso de lechada de cal en la unidad minera Arasi, ubicada en Puno, Perú. La investigación se dividió en cuatro etapas: primero, la caracterización inicial de las aguas ácidas de mina; luego, ensayos de laboratorio para evaluar la eficacia de la lechada de cal en la neutralización; seguido de la adaptación de este tratamiento al sistema actual; y finalmente, un análisis que compara los parámetros antes y después del tratamiento, ver la Tabla 3. Se hizo énfasis en como factores como el pH, la temperatura y la presencia de otros iones afectaba la eficiencia del proceso. Los resultados indican una significativa reducción de metales pesados en las soluciones, como aluminio, cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel y zinc, debido a la formación de hidróxidos insolubles que precipitan al ajustar el pH.

Tabla 3. Resultados de parámetros inorgánicos utilizando lechada de cal (Jiménez, 2017)

Clave	Concentración (mg/l)							
	Ca	Co	Cu	Cr	Sn	Sr	P	Fe
Agua sin Tratar	377.9	2.214	16.82	0.446	< 0.044	0.56	10.53	923.5
Agua Tratada con lechada de Cal	770.5	< 0.007	0.015	< 0.009	< 0.044	0.675	< 0.15	0.105

2.2.2. Empleo del software PHREEQC para evaluar y diseñar sistemas de tratamiento de aguas ácidas

Por otra parte, en la investigación de (Said, 2020) se evaluó el uso del *software* PHREEQC como herramienta para diseñar sistemas de tratamiento de aguas ácidas, enfocándose en aquellos que utilizan piedra caliza como sustrato para remover metales. Se enfocó mediante este

software en modelar procesos como la disolución de la caliza, la oxidación del hierro y la coprecipitación de arsénico. Para validar este modelo, se realizaron experimentos de laboratorio en reactores de piedra caliza con agua ácida, midiendo parámetros como pH, hierro y calcio disueltos en función del tiempo. Los resultados del modelo y experimentales mostraron tendencias similares, especialmente en la evolución del pH y el calcio, aunque se observaron variaciones en la remoción del hierro. Said destaca que a medida que se complejiza el modelo, incorporando procesos, como cinéticas de disolución y de formación de fases sólidas, se logra obtener resultados más representativos de lo experimental.

En la investigación de (Cravotta, 2021) se desarrolló una herramienta de modelación interactiva que combina el *software* PHREEQC y AMDTreat para evaluar y diseñar sistemas de tratamiento de drenaje ácido de minas. La herramienta modela reacciones de equilibrio y cinética para simular cambios en el pH, concentración de solutos y sólidos disueltos, considerando tanto sistemas de tratamiento activos como pasivos, y la interacción de agentes como el oxígeno y el dióxido de carbono. Permite al usuario ajustar variables de entrada y analizar los efectos en la calidad del agua tratada, así como estimar el tamaño del sistema y calcular diferentes tipos de costos. Entre los resultados, se destaca que la herramienta permite identificar estrategias de tratamiento óptimas adaptadas a la calidad del efluente deseado y las características del sitio, haciendo factible la evaluación de costos y viabilidad de diversas alternativas de tratamiento. Se incluyen observaciones sobre el comportamiento del pH, concentraciones de hierro y calcio, alcalinidad en función del tiempo, entre otros. El estudio también examina la relación sólido/líquido, demostrando que una mayor proporción de caliza incrementa la velocidad de disolución y el pH alcanzado, optimizando así la remoción del hierro. Los resultados se presentan en la Figura 8:

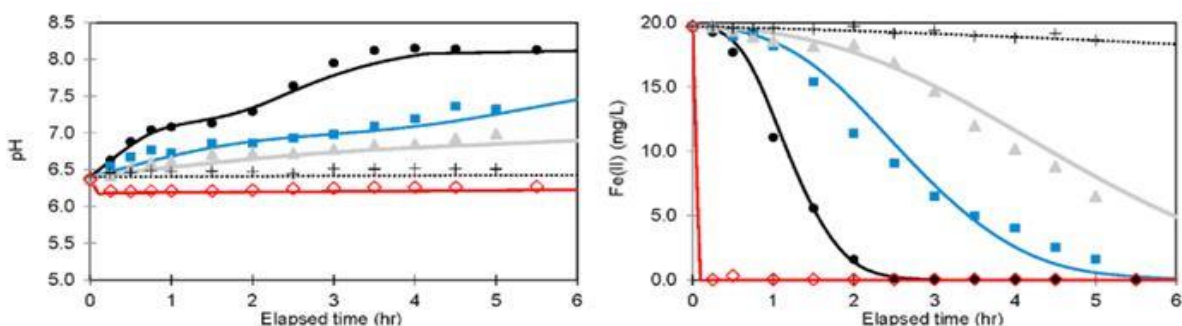


Figura 8. Comparación de valores medidos (símbolos) y simulados (curvas) de ion ferroso y pH en función del tiempo. El cambio de color representa las diferentes condiciones experimentales. En la gráfica de pH vs tiempo, de arriba hacia abajo en las curvas, las condiciones corresponden a: tres inyecciones de aire durante la prueba (línea negra), dos inyecciones de aire (línea celeste), una inyección de aire (línea gris), sin aireación externa (línea punteada) y adición de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en lugar de aireación (línea roja) (Cravotta, Interactive PHREEQC- AMDTreat water - quality modeling tools to evaluate performance and design of treatment systems for acid mine drainage, 2021).

2.2.3. Sensores Virtuales

(Salvador & Morales, 2008) desarrollaron un trabajo centrado en los sensores virtuales, dispositivos que estiman variables en procesos industriales donde es difícil o costoso medir ciertos parámetros en tiempo real. Basándose en datos disponibles y modelos matemáticos (lineales, no lineales, y basados en inteligencia artificial), estos sensores virtuales reemplazan o complementan sensores físicos, facilitando el monitoreo y control de sistemas complejos. Mencionan su implementación en procesos como la digestión anaeróbica de aguas residuales, donde se utiliza un observador de estado para estimar la biomasa y el sustrato en ausencia de sensores físicos. Los resultados indican que estos sensores virtuales logran estimaciones precisas incluso ante variaciones en las entradas o ruido en las mediciones, destacando su utilidad y eficiencia en el control de procesos industriales (ver la Figura 9).

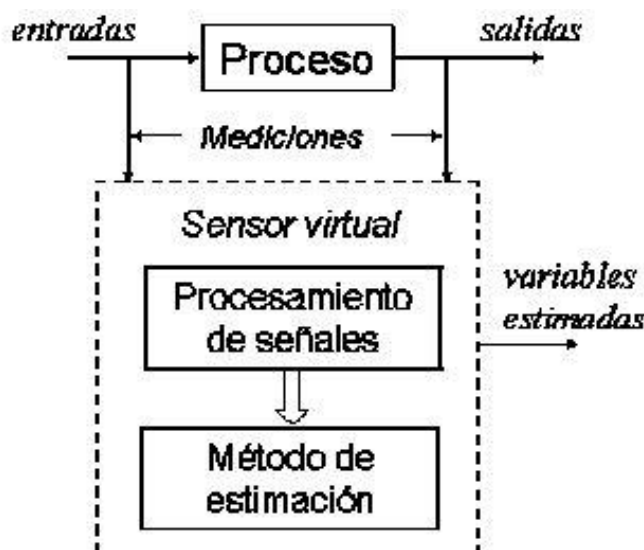


Figura 9. Esquema general del desarrollo de los sensores virtuales

En la investigación de (Paepae, Bokoro, & Kyamakya, From fully physical to virtual sensing for water quality assessment: a comprehensive review of the relevant state of the art, 2021) se revisó el avance y la aplicabilidad de los sensores virtuales para la evaluación de la calidad del agua, destacando como la urbanización y el cambio climático han incrementado la contaminación del agua, haciendo necesarios métodos de monitoreo rápido y asequible. El estudio analiza los enfoques de sensores virtuales, los cuales permiten medir parámetros de la calidad del agua difíciles de monitorear en tiempo real a través de modelos basados en datos. Este artículo identifica el uso de redes neuronales, random forest y regresión lineal múltiple como técnicas dominantes en el desarrollo de modelos inferenciales. Como resultado, proponen una guía específica para un sistema avanzado de evaluación de calidad del agua que emplea un módulo de sensores virtuales, destacando la relevancia de estos sistemas en aplicaciones de

manejo de aguas. Debido a que, si bien se analizan parámetros claves para la calidad del agua, como la salinidad, el oxígeno disuelto, el pH, algunos elementos totales, la presencia de bacterias o la conductividad iónica. Se concluye que, aunque existen métodos tradicionales y sensores físicos para medir estos parámetros, muchos resultan difíciles de monitorear en tiempo real, por lo que los sensores virtuales han demostrado ser una solución viable para estimar parámetros mediante datos de variables más accesibles, logrando hacer con precisión la predicción (ver la Figura 10).

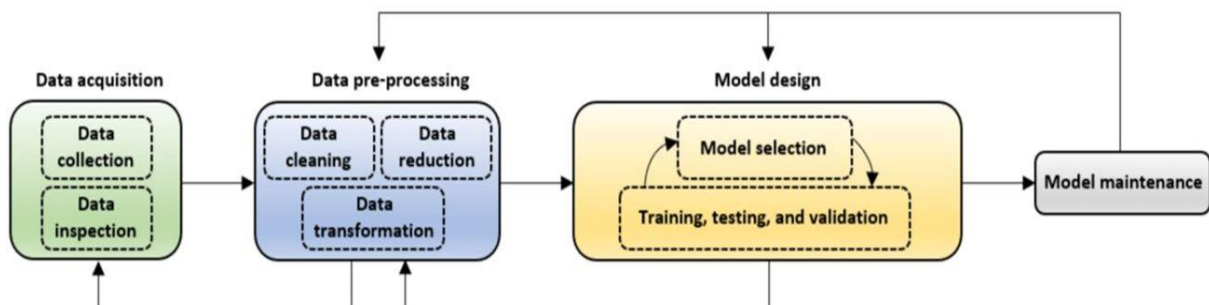


Figura 10. Pasos típicos para el desarrollo de los sensores virtuales
(Paepae, Bokoro, & Kyamakya, *From fully physical to virtual sensing for water quality assessment: a comprehensive review of the relevant state of the art, 2021*)

(Olmos, 2021) se centró en el diseño y la validación de un prototipo de sensor virtual para estimar concentraciones de solutos en salmueras de litio, como sodio y cloruro, usando medidas indirectas como la conductividad iónica y la temperatura. Lo hizo a partir de la búsqueda y estimación de propiedades fisicoquímicas, calibración de modelos, validación y aplicación del sensor. Los modelos de Appelo y Pitzer, implementados con Phreeqc, fueron utilizados para modelar la conductividad iónica y especiación en el sistema de salmuera. Los resultados obtenidos indicaron una desviación menor al 6.5% en la estimación de concentraciones, demostrando la eficacia del sensor virtual para monitorear concentraciones en tiempo real.

2.2.4. Neutralización con lechada de cal del sistema H_2SO_4 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Por otro lado, con respecto a estudios realizados sobre la neutralización del sistema H_2SO_4 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el estudio de (Petkov, Stefanova, Iliev, & Stamenov, 2016) se realizó un análisis termodinámico del proceso de neutralización de soluciones con alta concentración de férrico mediante carbonato de calcio e hidróxido de calcio, utilizando el *software HSC Chemistry 7.1* para modelar reacciones y diagramas de Eh- pH. Evaluaron la influencia de la temperatura y el pH en la estabilidad de las especies iónicas y precipitados formados.

Los resultados indicaron que la neutralización sin la presencia de Fe^{3+} es termodinámicamente más favorable. Los productos predominantes fueron yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), goethita ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$) y $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A 60°C , la probabilidad de formación de goethita y anhidrita (CaSO_4) aumentó. Los diagramas Eh-pH mostraron que, en $\text{pH} < 0.5$ y potencial de oxidación $> 0.8 \text{ V}$, el férrico permanece en solución como FeHSO_4^{2-} , evitando la coprecipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o $\text{FeO} \cdot \text{OH}$.



2.2.5. Modelo cinético de la oxidación de fierro en aguas naturales

En la investigación de (Davison & Seed, 1982) se estudió la oxidación del ion ferroso (Fe^{2+}) en aguas naturales (de un lago estacionalmente anóxico) en condiciones muy controladas de laboratorio, simulando los ambientes naturales. Se midieron los efectos del pH, la presión parcial de oxígeno y la presencia de sólidos naturales. El enfoque principal fue comprobar si la cinética de oxidación observada en soluciones sintéticas se mantenía también en las aguas naturales. Para ello se utilizó un sistema donde se inyectaba oxígeno en el agua anóxica para iniciar la oxidación y se midieron las tasas bajo diferentes condiciones. Como resultados de este estudio, se encontró que la velocidad de oxidación está dada por el siguiente modelo cinético:

$$\text{Velocidad de oxidación} = k[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2][\text{OH}^-]^2 \quad (32)$$

Donde k corresponde a una constante cinética que depende de la temperatura y las condiciones iónicas, su valor obtenido fue de aproximadamente $2 \times 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, en un rango de pH entre 6.5 y 7.4. El resto de los factores del modelo corresponden a las concentraciones de ion ferroso (Fe^{2+}), oxígeno disuelto (O_2) e iones de hidróxido elevado al cuadrado (OH^-)². Donde se identificó que, por este último, el pH es el factor más determinante en la velocidad de reacción. Además de lo mencionado, se concluyó que la oxidación en ambientes naturales puede ser descrita por la misma cinética química observada en distintos en medios sintéticos, descartando un rol significativo de los sólidos o la biota bajo las condiciones estudiadas.

2.2.6. Modelo cinético de oxidación del ion ferroso proveniente de aguas ácidas de mina y comparación entre distintos reactivos alcalinos

Por su parte, (Espinosa, Arteaga, Zambrano, & González, 2015) evaluaron la cinética de oxidación del ion ferroso (Fe^{2+}) proveniente de aguas ácidas de mina bajo condiciones de laboratorio mediante ensayos de neutralización y aireación. Se utilizaron como reactivos alcalinos hidróxido de sodio y carbonato de sodio para ajustar el pH de las soluciones, con el objetivo de analizar el efecto de la alcalinidad sobre la velocidad de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Los experimentos se realizaron manteniendo una temperatura constante de 25°C , con control de aireación para garantizar un suministro adecuado de oxígeno disuelto.

El modelo cinético utilizado fue uno de primer orden respecto a la concentración de ion ferroso:

$$\text{Velocidad de oxidación} = k[\text{Fe}^{2+}] \quad (33)$$

Se obtuvo una constante cinética promedio de 0.081 min^{-1} para las condiciones evaluadas. Entre los principales resultados, se encontró que el incremento de pH favorece significativamente la velocidad de oxidación, permitiendo la rápida conversión de Fe^{2+} en Fe^{3+} y la posterior precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Además, se observó que el uso de hidróxido de calcio fue más efectivo que el carbonato de sodio para aumentar la eficiencia del proceso, debido a su mayor capacidad de elevar el pH rápidamente y a su efecto sobre la saturación de fases sólidas como el yeso. El trabajo concluyó que el control del pH es el factor más determinante para optimizar la oxidación del ion ferroso en tratamientos de aguas ácidas.

2.2.7. Modelos cinéticos precipitación de hidróxido férrico

En el trabajo de (Melikohv, Berliner, Prokofiev, & Kozlovskaya, 1986) se realizó un estudio para desarrollar un modelo matemático que describe la cinética de precipitación del hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) en soluciones alcalinizadas de sales de Fe^{3+} con aniones Cl^- y NO_3^- . Analizaron la evolución del tamaño de partícula y la formación de centros activos de crecimiento, utilizando datos previos y microscopía electrónica.

Los resultados obtenidos mostraron que la hidrólisis presenta un período de inducción, tras el cual la precipitación sigue una curva sigmoidea. Se identificó que los tetrámeros $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_4$ actúan como núcleos críticos de crecimiento. El modelo desarrollado se ajustó bien a los datos experimentales, permitiendo predecir la distribución final de tamaños de partículas y los factores cinéticos claves. Por último, concluyeron que la nucleación y crecimiento de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en soluciones de nitrato y cloruro de hierro siguen mecanismos similares, donde los complejos mononucleares de Fe (III) juegan un papel crucial en la adsorción y agregación.

En otra investigación realizada por (Furcas, Mundra, Lothenbach, & Angst, 2024), se estudió la cinética de precipitación del hidróxido férrico en condiciones de pH alcalino (8-11). Se combinaron experimentos cinéticos controlados con modelado químico para identificar que especies de Fe^{3+} disueltas son responsables de iniciar y controlar la precipitación hacia fases sólidas como ferrihidrita. El modelo termodinámico se construyó con PHREEQC y supuso la presencia de especies como Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Uno de los principales hallazgos es que la cinética de precipitación está fuertemente correlacionada con la concentración de $\text{Fe}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})}$, que se identifica como la especie precursora activa en la precipitación. A partir de ello, los autores desarrollan un modelo cinético basado en esa especie y su comportamiento:

$$r = k (1-\text{SR}) \left(\frac{m}{m_0}\right)^{0.67} \quad (34)$$

Donde r corresponde a la velocidad de precipitación ($\frac{\text{mol}}{\text{L s}}$), k a una constante cinética dependiente de la temperatura, SR es el grado de sobresaturación, la fracción $\left(\frac{m}{m_0}\right)$ corresponde a la masa precipitada, que representa la evolución temporal del área superficial activa y el factor $(1-\text{SR})$ representa el impulso termodinámico hacia la precipitación.

La constante k tiene una dependencia con la temperatura descrita mediante la ecuación de Arrhenius, que cuantifica cómo la temperatura afecta la velocidad de reacción:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (35)$$

Donde A es un factor pre-exponencial relacionado con colisiones y orientación molecular, E_a es la energía de activación ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), R es la constante de los gases (J/mol K) y T es la temperatura (K). Este modelo cinético combina conceptos de cinética química, termodinámica y transferencia de masa para modelar el proceso de nucleación y crecimiento del precipitado.



2.2.8. Modelo cinético de la oxidación de ferroso y la precipitación de yeso mediante PHREEQC en soluciones ácidas con presencia de Ca^{2+} y SO_4^{2-}

En otro estudio realizado, (Ziegenheim, Peintler, Pálínkó, & Sipos, 2020) desarrollaron un modelo cinético en PHREEQC para simular la oxidación del ion ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}) y la precipitación del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) en soluciones ácidas en presencia de iones de calcio (Ca^{2+}) y sulfato (SO_4^{2-}), analizando simultáneamente la formación de precipitados y fases férricas como $Fe(OH)_3$. La simulación se llevó a cabo en el *software* geoquímico mediante modelos acoplados de cinética química, para ello, se incorporaron datos experimentales de laboratorio obtenidos en ensayos de neutralización controlada y oxidación forzada por aireación. La oxidación de Fe^{2+} se modeló como una reacción dependiente del oxígeno disuelto, su concentración y el pH, mientras que la formación de yeso se describió mediante una ley de velocidad de primer orden en función del grado de sobresaturación (SR), utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de formación del yeso} = k(1 - SR) \quad (36)$$

Donde k corresponde a la constante cinética de precipitación del yeso, cuyo valor reportado fue de 1.0×10^{-8} mol/s para lograr que las simulaciones de la formación de yeso se alinearan con los datos experimentales obtenidos en los ensayos.

Entre los principales resultados, se observó que la oxidación del ion ferroso provocaba una acidificación secundaria debido a la generación de H^+ , fenómeno que retrasaba la formación inmediata de precipitados. La formación de yeso fue más pronunciada en condiciones de pH neutro-alcálico, donde el Ca^{2+} y el SO_4^{2-} permanecían sobresaturados respecto al yeso. El modelo ajustado en PHREEQC logró reproducir con buena precisión los perfiles de pH, concentración de hierro total y sólidos precipitados observados experimentalmente, confirmando la validez de la aproximación cinética utilizada tanto para la oxidación como para la precipitación. El estudio concluyó que el control del pH, el manejo del oxígeno y la sobresaturación son factores críticos para modelar correctamente la neutralización de aguas ácidas ricas en hierro y sulfato.

2.2.9. Disolución de la cal hidratada en medio ácido

Con respecto al reactivo alcalino para neutralizar el drenaje ácido de mina, (Mntukhona, 2020) realizó un estudio para determinar la cinética de disolución de la cal hidratada [$Ca(OH)_2$] en medios acuosos simplificados, como agua desionizada y soluciones de ácido acético, con el propósito de entender su comportamiento en la neutralización del drenaje ácido de mina. Como resultado, se concluyó que la disolución de $Ca(OH)_2$ en medios acuosos es compleja y depende del pH, temperatura y concentración de iones en solución. En agua desionizada la velocidad de disolución disminuyó con el aumento de la temperatura, indicando un control por transferencia de masa. Mientras que, en el ácido acético, la velocidad aumentó al disminuir el pH.

La expresión de velocidad desarrollada de la disolución de la cal hidratada en medio ácido corresponde a la siguiente:



$$r_{Ca^{2+}} = k_r (T_0) \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} [Ca^{2+}]^\alpha [H^+]^\beta \quad (37)$$

Donde k_r es la constante de velocidad, T_0 es la temperatura de referencia (25°C), T_1 corresponde a la temperatura a la cual se trabaje, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases, Ca^{2+} y H^+ son las respectivas concentraciones de iones de calcio e hidróxido. Mientras que los exponentes α y β representan el orden de reacción de acuerdo con los respectivos iones.

2.2.10. Modelo de la conductividad eléctrica empleado por PHREEQC

Por otro lado, para la versión utilizada de PHREEQC, que corresponde a la 3.7.3-15968, el cálculo de la conductividad eléctrica de una solución acuosa se realiza mediante un modelo empírico implementando por (Appelo & Parkhurst, 2013), en el cual la conductividad total se estima como la suma de las conductividades molares individuales de cada especie iónica multiplicadas por su concentración molar. Este método, codificado internamente en el programa y no en la base de datos, considera únicamente las especies cargadas para las que existen valores definidos de conductividad molar a dilución infinita a 25°C. La ecuación general utilizada en el cálculo es de la forma:

$$\kappa = \sum_i \lambda_i C_i \quad (38)$$

Donde κ es la conductividad estimada de la solución (S/m), λ_i es la conductividad molar de la especie iónica i ($\frac{S \cdot m^2}{mol}$), y C_i su concentración molar (mol/m^3).

Por su parte, la conductividad molar de un ion en solución diluida se puede expresar en función de su carga y su coeficiente de difusión mediante la relación de Nernst-Einstein, que vincula el transporte iónico con propiedades físicas fundamentales:

$$\lambda_i = \frac{F^2}{RT} Z_i^2 D_i \gamma \quad (39)$$

Donde F corresponde a la constante de Faraday (C/mol), R a la constante de los gases (J/mol K), T la temperatura absoluta (K), Z_i la carga del ion, D_i el coeficiente de difusión del ion en agua (m^2/s) e γ es un factor de corrección que depende de la fuerza iónica, viscosidad, concentración y otras propiedades del medio.

Se incorporó el modelo teórico basado en la relación de Nernst-Einstein con corrección por actividad, con el fin de obtener una representación más realista de la conductividad iónica en sistemas multicomponente, particularmente aquellos con presencia simultánea de varios iones metálicos y aniones, como ocurre en soluciones de drenaje ácido neutralizadas. Al utilizar valores de coeficientes de difusión corregidos por temperatura y un factor de actividad asociado a la fuerza iónica del medio, se logró una mejor aproximación al comportamiento eléctrico de la solución en presencia de altas concentraciones salinas. Este factor γ incorpora el efecto de interacciones iónicas a través de su dependencia con la actividad media, lo cual es especialmente relevante cuando existen múltiples especies cargadas que generan un entorno similar a una red iónica desordenada, como ocurre en soluciones con elevados contenido de sulfatos, hierro, calcio y otros metales.

CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS, ALCANCE Y OBJETIVOS.

3.1. Hipótesis

Es factible desarrollar un prototipo de sensor virtual de potencial redox y conductividad iónica, integrando mediciones experimentales en tiempo real de pH, temperatura, conductividad iónica y potencial redox, junto con la simulación geoquímica mediante PHREEQC, que permita representar y predecir con precisión el comportamiento del proceso de neutralización de aguas ácidas sintéticas a escala de laboratorio.

3.2. Alcance

Se trabajó a escala de laboratorio realizando el tratamiento de neutralización mediante el reactivo alcalino lechada de cal a 2 soluciones ácidas preparadas sintéticamente. A continuación, se presenta en la Tabla 4 la composición química inicial, el pH y las concentraciones de cada solución.

Tabla 4. Composición de soluciones ácidas preparadas sintéticamente

	pH	H_2SO_4 [g/L]	$Fe_2(SO_4)_3$ [g/L]	Fe^{3+} [mg/L]	SO_4^{2-} [g/L]
Solución 1	1.5	2.57	0	0	2.52
Solución 2	1.6	2.57	14.02	2950	12.62

Las composiciones seleccionadas para ambas soluciones fueron diseñadas para representar condiciones simuladas de drenaje ácido de mina, con una concentración significativa de especies ácidas y metálicas. A diferencia de los valores típicos de pH observados en DAM reales, que usualmente se encuentran entre 3 y 4, en este estudio se trabajó con valores aún más bajos (pH 1.5 y 1.6) con el fin de someter al sistema a condiciones más agresivas. Esta decisión tuvo como objetivo aumentar la robustez del sensor virtual, al evaluar su desempeño dentro de un rango extendido de acidez. La solución 1 incluyó únicamente ácido sulfúrico, mientras que la solución 2 incorporó sulfato férrico, permitiendo simular tanto un medio ácido simple como uno complejo con elevada concentración de Fe^{3+} y SO_4^{2-} .

Este trabajo llevado a cabo en el laboratorio de la Universidad se realizó en base a los tratamientos de neutralización que hacen las grandes empresas de la minería debido a que se requiere tener un proceso conocido a nivel industrial para registrar los datos, logrando facilitar el desarrollo del prototipo de sensor virtual. Cada experimento se realizó en triplicado para asegurar la validez, fiabilidad y exactitud de los resultados experimentales obtenidos.

3.3. Objetivo general

Desarrollar un prototipo de sensor virtual de potencial redox y conductividad iónica aplicado a la neutralización de un agua ácida sintética a escala de laboratorio, mediante el *software* geoquímico PHREEQC y el monitoreo temporal de pH y la temperatura.



3.4. Objetivos específicos

- 1) Generar la información experimental del proceso de neutralización con cal apagada a través del monitoreo dinámico utilizando sensores de pH, temperatura, conductividad iónica y potencial redox.
- 2) Desarrollar un modelo de simulación en PHREEQC que reproduzca adecuadamente el tratamiento de neutralización observado experimentalmente del agua ácida sintética.
- 3) Evaluar estadísticamente el desempeño técnico del prototipo de sensor virtual desarrollado para las condiciones de simulación y el proceso de neutralización a escala de laboratorio.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología de trabajo empleada tanto de manera experimental como por medio de la simulación durante el desarrollo del prototipo de sensor virtual y su aplicación en la neutralización de aguas ácidas. En la Figura 11 se presenta un esquema general del trabajo realizado:

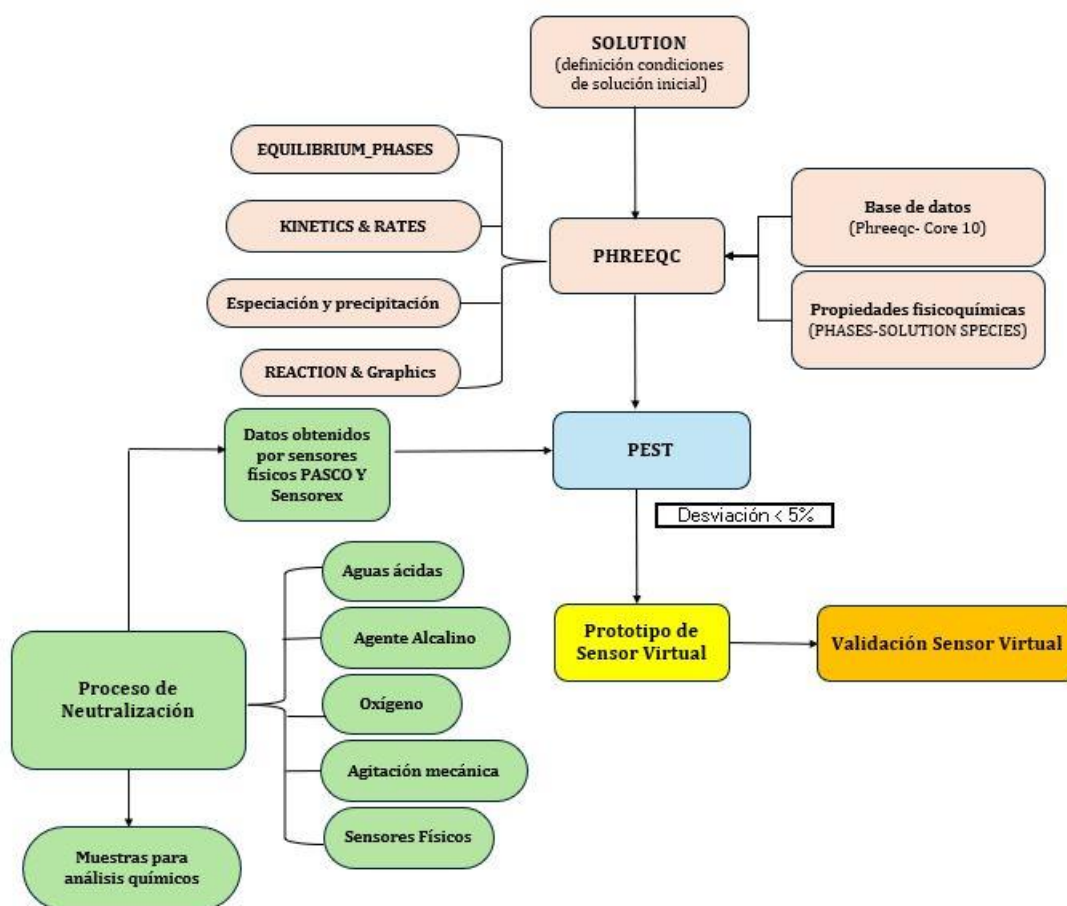


Figura 11. Esquema general de metodología experimental y simulación



4.1. Trabajo Experimental

Equipos:

- Sensor PASCO de conductividad iónica modelo PS-2195, rango 0-20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, resolución 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Sensor PASCO de pH modelo PS-2102, rango 0-14, resolución 0.01
- Sensor PASCO de temperatura modelo PS-2170, rango 0-50°C, resolución 0.1 °C
- Sensor PASCO de potencial redox modelo PS-2170, rango -500 a +1100 mV, resolución 0.1 mV
- Electrodo Sensorex de conductividad iónica modelo TCS3020, rango 0-200000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, resolución 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Electrodo Sensorex de temperatura modelo TCS3020, rango 0-105°C, resolución 0.1 °C
- Sensor Python-PASCO de medición en línea de conductividad iónica y pH
- *Software SPARKvue* y *Zeus Mobile* para registrar y monitorear las mediciones de pH, temperatura, conductividad iónica y potencial redox
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin PinAAcle 900F Flame
- Balanza analítica de precisión PCE, modelo ABZ200C, sensibilidad 0.0001
- Agitador mecánico marca DRAGONLAB OS20-Pro, 350 rpm

Materiales:

- Vasos precipitados de 1 L, 2 L, 5 L y 10 L
- Probetas 10, 100 y 500 cm^3
- Pipeta aforada 1, 5 y 10 cm^3
- Pipeta dosificadora de plástico
- Bureta 10 cm^3
- Matraz 10, 25 y 100 cm^3
- Soporte universal
- Pissetas
- Varillas de agitación magnética
- Vidrio reloj
- Frascos de vidrio 200, 500 y 800 cm^3
- Jeringas desechables 5 cm^3
- Embudo de vidrio
- Embudo Buchner
- Papel filtro
- Bomba de vacío de laboratorio
- Matraz Buchner



Insumos y reactivos:

- Agua desionizada
- Cal apagada (Ca(OH)_2), marca Loba Chemie, ley de CaO 96%
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), pureza 98%, marca Fermont
- Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), marca Winkler, contenido Fe (19-23%)
- Cloruro de potasio (KCl), marca Winkler, pureza 99.9%
- Buffers calibradores de pH (1, 4 y 10), marca TPS, proveedor Vimaroni.

4.1.1. Preparación y configuración del experimento

Calibración de sensores: Antes de realizar cualquier tipo de medición, se calibraron los sensores de pH y de conductividad iónica para garantizar la precisión de los datos registrados.

En el caso de los electrodos PASCO de pH, al trabajar en un rango bastante amplio, e ir desde un valor muy ácido (de un valor de 1.5) hasta un pH muy básico (de un valor de 10) debido a la neutralización, fue necesario utilizar al menos 2 electrodos calibrados en distintos rangos para garantizar la precisión de la medición. Es por ello que, mediante el *software SPARKvue*, se calibraron dos sensores de pH. El primero de ellos con soluciones buffer de pH 1 y 4, mientras que el segundo electrodo se calibró con las soluciones buffer de pH 4 y 10. El procedimiento para realizar la calibración luego de tener definido el rango de pH, consistió en sumergir el electrodo en cada solución buffer y ajustar la lectura en el *software SPARKvue*, verificando posteriormente la respuesta del sensor en la solución de referencia.

Para el caso del electrodo Sensorex o PASCO de conductividad iónica, se calibró utilizando soluciones acuosas estándar de cloruro de potasio con distintas concentraciones conocidas (ver la Tabla 5) y ajustando la medición según la temperatura en su respectivo *software*, ya sea SPARKvue para el electrodo PASCO o mediante Zeus Mobile para el electrodo Sensorex. Este último mencionado facilitó la calibración del sensor; pero además requiere accesorios específicos como la caja de calibración para realizar configuraciones detalladas del electrodo.

El procedimiento consistió en sumergir el electrodo sin generar burbujas en una solución de KCl e identificar la temperatura a la que estaba la solución para encontrar el valor de conductividad adecuado para colocar en el *software* ajustado a la temperatura de referencia.

En caso de que el valor de temperatura medido no fuera exacto como los valores que se presentan en la Tabla 5, fue necesario realizar una interpolación para encontrar el valor exacto de conductividad. A continuación, se presenta la tabla mencionada que se utilizó para desarrollar este trabajo experimental, cuyas molalidades seleccionadas fueron 0.01 – 0.1 – 0.5 debido a que satisfacen el rango de conductividades entre las cuales varía tanto la solución ácida como neutralizada.

Tabla 5. Soluciones acuosas estándar de KCl para calibrar sensores de conductividad iónica (*Specific conductance: Electrical conductivity of molality-based primary KCl standards, 2006*)

	CONCENTRACIÓN		
	0.01 [mol/kg H_2O]	0.1 [mol/kg H_2O]	0.5 [mol/kg H_2O]
TEMPERATURA [°C]	Conductividad [$\mu S/cm$]		
15	1140	10400	47200
18	1220	11200	50400
20	1270	11600	52600
22	1330	12100	54800
25	1410	12800	59200

Es importante destacar que existen sensores de conductividad PASCO tanto inalámbricos (ver Figura 12) como cableados. Los conductímetros inalámbricos por condiciones de fábrica permiten medir hasta 20.000 [$\mu S/cm$], por lo que, para las mediciones realizadas por medio de ellos, se calibraron con soluciones acuosas de KCl 0.01 m y 0.1 m.



Figura 12. Conductímetro inalámbrico PASCO

Para el caso del conductímetro cableado (ver Figura 13), su calibración varía en los rangos 0.01-0.1 m y 0.01-0.5 m de soluciones acuosas de KCl.



Figura 13. Conductímetro cableado PASCO

Preparación de soluciones ácidas:

Solución 1: En un reactor de gran volumen, se reunieron 8 L de agua desionizada y se ajustó con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , pureza 97.5%) hasta alcanzar un pH de 1.5.

Solución 2: En un reactor de gran volumen, se reunieron 8 L de agua desionizada y se agregó ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , pureza 97.5%) + sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) hasta alcanzar un pH de 1.6 y una concentración inicial aproximada de 3000 mg/L de férrico (Fe^{3+}).

Luego se procedió a realizar pruebas a menor volumen como se puede observar en la Figura 14 y Figura 15:

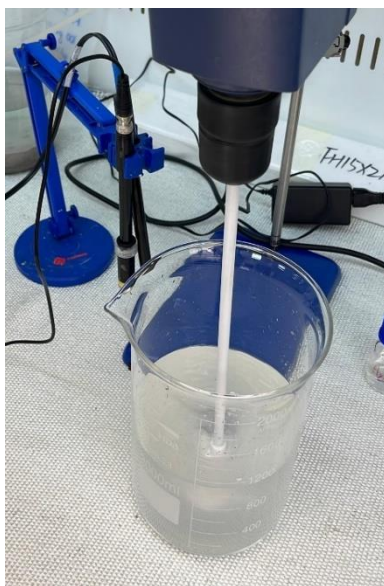


Figura 15. Solución ácida 1



Figura 14. Solución ácida 2

Se crearon 8 L de cada solución para tener un gran volumen disponible para hacer pruebas previas a menor escala con el objetivo de ajustar las condiciones del proceso antes de la experimentación a mayor volumen. Donde fue posible, por ejemplo, conocer el volumen de lechada de cal óptimo durante la neutralización para llegar al pH objetivo. Luego se procedió a realizar estas pruebas a mayor volumen monitoreando con los sensores el proceso de neutralización y tomando muestras del sistema a distintos pH para luego medir concentraciones de calcio y hierro según fue el caso mediante espectroscopía de absorción atómica.

Preparación del reactivo alcalino lechada de cal:

Para la preparación de la lechada de cal, se mezcló un 10% de cal apagada (reactivo que viene como polvo) con un 90% de agua. Durante el experimento se prepararon soluciones de 1 L de lechada de cal, donde se pesaron 100 g de cal viva y se añadieron lentamente a 900 ml de agua desionizada, mientras se agitó constantemente para asegurar una correcta dispersión y evitar la formación de grumos (ver la Figura 17). La mezcla se agitó para que la cal se hidrate completamente, formando hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), lo que se evidenció por el aumento de temperatura y la aparición de una suspensión homogénea. Se observan en la Figura 16 los implementos de dosificación y el recipiente de hidróxido de calcio.



Figura 17. Formación hidróxido de calcio



Figura 16. Probeta de dosificación y recipiente para $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Montaje del experimento en el reactor:

Se utilizaron inicialmente reactores de 0.5 y 1 L para realizar pruebas preliminares que permitieran ajustar condiciones del proceso antes de la neutralización a mayor volumen (5 L). Los reactores fueron equipados con un sistema de agitación mecánica para garantizar la homogeneidad de la mezcla durante el proceso de neutralización. Además, se instalaron los sensores PASCO para la medición en tiempo real de pH, temperatura, conductividad iónica y potencial redox. Complementariamente, se incorporó un electrodo Sensorex para la medición específica de la conductividad iónica y temperatura de la solución. Se puede observar en la Figura 18, Figura 19 y Figura 20 la incorporación de los equipos de medición para el sistema.

Además, se instaló un sistema de adquisición de datos por medio del *software Visual Studio Code* (Python-PASCO), el cual, mediante comunicación Bluetooth, permitió la medición en línea de las variables de respuesta pH y conductividad iónica con los sensores PASCO disponibles para conectarse inalámbricamente. El resto de los sensores se conectaron por cable a su *software SPARKvue*, donde de la misma manera se recolectaron los datos y se realizó el monitoreo continuo en tiempo real, facilitando el análisis de la evolución de la neutralización.



Figura 20. Montaje experimental 1 L solución 1



Figura 19. Montaje experimental 5 L solución 1



Figura 18. Montaje experimental 5 L solución 2

4.1.2. Ejecución del experimento de neutralización

Una vez montado el experimento en el reactor más pequeño de 0.5 L, se adicionó lechada de cal gradualmente por medio de una pipeta dosificadora de plástico (ver la Figura 22) hasta determinar el volumen exacto necesario para alcanzar el pH objetivo. De esta manera se logró tener una estimación bastante cercana de la cantidad de reactivo alcalino a adicionar por medio litro de solución para lograr la neutralización completa.

En base a los resultados de la prueba mencionada, se procedió a realizar la neutralización de 1 L de solución ácida, con las diferencias de que, se usó el doble de volumen de lechada de cal respecto al caso anterior, y en lugar de dosificarla de manera gradual, la lechada de cal se agregó completamente al inicio del experimento por medio de una probeta (ver la Figura 21), permitiendo que el proceso de neutralización se desarrollara de forma espontánea y sin intervenciones adicionales. Este enfoque permitió lograr una mayor precisión la cinética de la reacción y la evolución del pH sin afectar la dinámica natural del sistema.

Además, se controló de manera minuciosa la conductividad iónica de la solución trabajando a temperatura ambiente, debido a que proporciona información crucial sobre la evolución del proceso y la eficiencia de precipitación de los iones presentes. Un descenso progresivo indica la formación y remoción de precipitados, mientras que variaciones inesperadas podrían señalar procesos secundarios o desequilibrios en la reacción. Un aumento de la conductividad indica posiblemente un exceso de lechada de cal, esto se debe a la presencia de iones de calcio (Ca^{2+}) y iones hidroxilo (OH^-) en solución.



Figura 22. Neutralización por medio de pipeta a 0.5 L de la solución 1



Figura 21. Neutralización por medio de probeta al inicio a 1 L de la solución 2

Si se comprueba que la dosificación de lechada de cal fue correcta, es decir, no existió déficit ni exceso de cal para la prueba de 1 L, se procedió a realizar la prueba final de 5 L de solución. En caso de requerir realizar un ajuste, se repitió el experimento modificando el volumen de $Ca(OH)_2$ o se dosificó de forma gradual nuevamente para hacer las correcciones necesarias.

El proceso de neutralización final fue llevado a cabo sobre los 5 L de soluciones ácidas preparadas sintéticamente en un reactor de mayor volumen previamente acondicionado con los sensores y un sistema de agitación mecánica para garantizar una distribución homogénea de los reactivos. Una vez que estuvo todo preparado, se procedió a adicionar el volumen determinado de lechada de cal completamente al inicio del experimento, manteniendo la mezcla bajo agitación continua (ver la Figura 23 y la Figura 24).

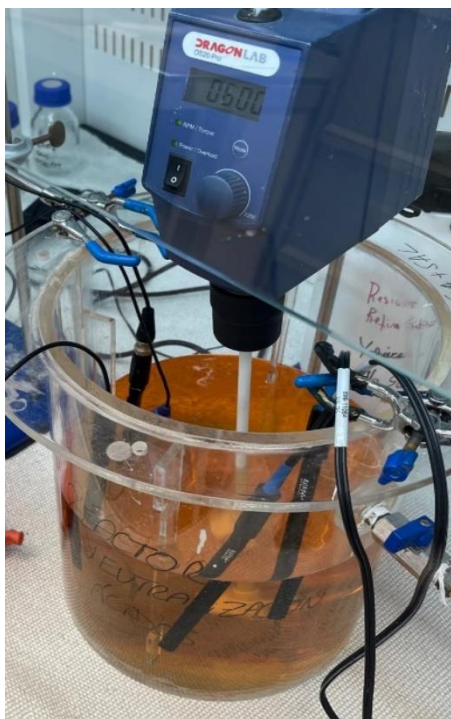


Figura 24. Neutralización 5 litros de solución 2



Figura 23. Neutralización 5 litros de solución 1

Durante un periodo de 30 min aproximadamente, se monitorearon las mediciones en tiempo real, registrando y almacenando datos de las variaciones de pH, conductividad iónica, temperatura y potencial redox, permitiendo evaluar la cinética del proceso.

El objetivo de esta prueba a gran volumen fue que a medida que el pH va aumentando por efecto de la neutralización, se tomaron 5 muestras a lo largo del proceso mediante una pipeta aforada de 10 ml, para asegurar una recolección precisa y representativa de la evolución química de la solución.

Estas muestras fueron extraídas en distintos momentos con el objetivo de analizar la concentración de iones de calcio y hierro en función del avance de la reacción (ver la Figura 29). Se obtuvieron 3 muestras en el rango de pH de 2 a 5, donde se espera que ocurra la mayor parte de la transformación del hierro (para la solución 2). También se tomó una cuarta muestra a pH 8 y una quinta y última muestra a pH 10, cuando el sistema alcanzó la neutralización final para medir la concentración de iones de calcio. Estas muestras luego fueron sometidas a un proceso de dilución (ver la Figura 28) para ajustar su concentración dentro del rango de las curvas de calibración del espectrofotómetro de absorción atómica, asegurando mediciones precisas y evitando efectos de saturación del equipo. Luego fueron enviadas a análisis químico por medio del método de espectroscopía de absorción atómica (ver la Figura 30) para determinar las concentraciones de hierro y calcio en solución, permitiendo evaluar la eficiencia en el proceso de neutralización y la precipitación de los iones metálicos.

4.1.3. Decantación y filtración

Luego que se cumple el tiempo mencionado monitoreando y tras la formación del precipitado, la mezcla se dejó en reposo para permitir la decantación del sólido generado (ver la Figura 25). Posteriormente, se procedió a la filtración de la mezcla utilizando la bomba de vacío y el papel filtro, asegurando una separación eficiente del sólido y el líquido (ver la Figura 26 y la Figura 27). El líquido filtrado fue analizado químicamente por medio de espectroscopía (ver la Figura 30) para determinar la concentración de especies en solución y comprobar la eficiencia del tratamiento. En paralelo, el sólido precipitado fue sometido a una digestión ácida, para realizarle un análisis detallado mediante espectroscopía de absorción atómica para medir hierro y calcio.



Figura 27. Filtración de solución 2 mediante bomba de vacío



Figura 26. Filtración de solución 1 mediante bomba de vacío

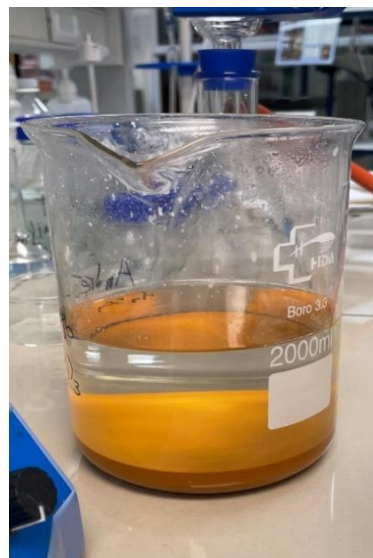


Figura 25. Decantación del sólido generado.

4.1.4. Diluciones y análisis químico del líquido filtrado

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica analítica ampliamente utilizada para la determinación cuantitativa de metales en solución, como el hierro y el calcio. Su principio se basa en la absorción de luz por los átomos en estado gaseoso, específicamente cuando son excitados por una fuente de radiación monocromática correspondiente a su longitud de onda característica. La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, lo que permite su cuantificación con alta precisión.

Para que la medición mediante esta técnica fuese confiable y precisa, resultó fundamental que las concentraciones de los analitos se encontraran dentro del rango lineal de la curva de



calibración del equipo. Debido a que, si la muestra tiene una concentración demasiado alta, la absorción puede saturar el detector, generando errores en la cuantificación. Por esta razón, fue necesario realizar diluciones previas de las muestras utilizando matraces aforados para ajustar su concentración a niveles adecuados para la medición. La siguiente Tabla 6 indica las condiciones para que las mediciones se encuentren dentro del rango lineal de la curva de calibración del equipo.

Tabla 6. Condiciones de medición para equipo de espectroscopía de absorción atómica

Elemento	Curvas de calibración [mg/L]	Razón de dilución
Hierro	2.5/5/10/20	1/100 – 5/10
Calcio	2/5/7.5/10	1/100 – 10/50

En este estudio, las muestras que se tomaron del proceso de neutralización fueron sometidas a un procedimiento de dilución (ver la Figura 28) con agua desionizada principalmente, junto con algunos reactivos. Para la medición de calcio particularmente se utilizó ácido sulfúrico (pureza 98 %) en una proporción del 10% del volumen total del matraz aforado, y cloruro de potasio en una proporción del 1% del volumen para mantener la estabilidad iónica y mejorar la precisión del análisis. Luego se aforó con agua desionizada.

En el caso del hierro, solo se utilizó ácido sulfúrico (pureza 98%) en una proporción del 10 % del volumen total del matraz aforado, el resto correspondió a la muestra a analizar y el agua desionizada para aforar y garantizar la correcta medición del contenido de hierro total.

Una vez realizada la preparación precisa de las soluciones, las muestras diluidas se introdujeron en el equipo de absorción atómica (ver la Figura 30) de la Universidad Técnica Federico Santa María para analizar su contenido metálico. Este procedimiento realizado termina siendo esencial para evitar errores sistemáticos en las mediciones y garantizar fiabilidad de los datos obtenidos, evaluando con precisión la evolución de las concentraciones de hierro y calcio durante el proceso de neutralización.

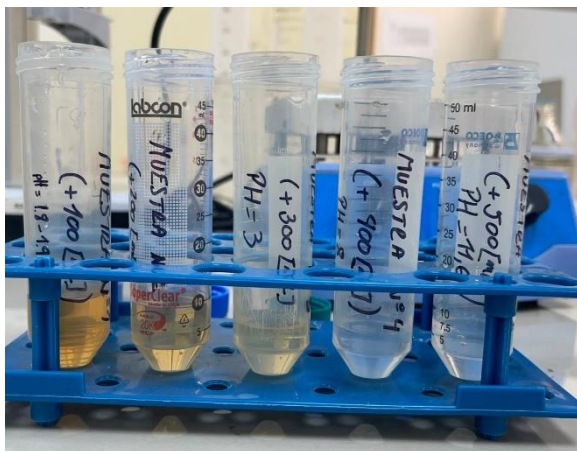


Figura 29. Tomas de muestras a distintos pH

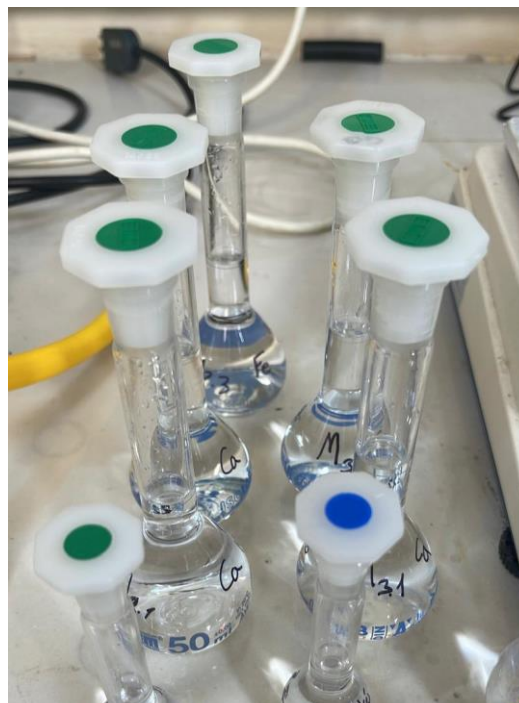


Figura 28. Matrices aforados tras diluciones



Figura 30. Espectrofotómetro de absorción atómica

4.1.5. Análisis químico del precipitado formado

Una vez finalizado el proceso de neutralización, el sólido precipitado fue sometido a un análisis cuantitativo para determinar las proporciones de calcio y hierro presentes. Para ello, se aplicaron procedimientos de digestión ácida seguidos por lectura en un espectrofotómetro de absorción atómica (ver la Figura 30). En el caso del hierro, se utilizó una mezcla de ácidos fuertes (HNO_3 , HF, H_2SO_4 , y HClO_4) para disolver completamente el sólido, el cual luego fue diluido y analizado en duplicado con espectroscopía de absorción atómica.

De forma análoga, la determinación de calcio se llevó a cabo mediante una digestión ácida en etapas secuenciales con HNO_3 , HF y HCl, asegurando la disolución total de la muestra antes de su análisis por absorción atómica en una llama aire/acetileno.



Este tipo de análisis permitió validar la composición del sólido generado durante la neutralización, estimando indirectamente la proporción de fases minerales formadas. Además, permitió contrastar los resultados experimentales con las predicciones del modelo desarrollado.

4.2. Simulación del tratamiento de neutralización en PHREEQC

En esta sección se presenta la metodología de trabajo de simulación empleada en el desarrollo del prototipo de sensor virtual. La simulación del proceso de neutralización en PHREEQC es una etapa clave para comprender la evolución del pH, la disolución del hidróxido de calcio, la precipitación y la formación de especies químicas en el sistema. A través de este *software*, fue posible modelar las reacciones químicas y evaluar la cinética del proceso en distintas condiciones experimentales. Para garantizar la precisión de los resultados, la simulación siguió un procedimiento que abarcó la selección de la base de datos, la incorporación de propiedades fisicoquímicas, la definición de los parámetros iniciales de los modelos cinéticos, la calibración y la validación del modelo con datos experimentales.

4.2.1. Selección de la base de datos

PHREEQC permite el uso de múltiples bases de datos termodinámicas para definir las especies en solución y los equilibrios de fases en el sistema. En este estudio, se seleccionó la base de datos “phreeqc.dat” como la principal, debido a que es una de las bases predeterminadas del *software* y fue diseñada para su uso general en procesos geoquímicos, incluyendo equilibrio químico, reacciones cinéticas y conteniendo una amplia variedad de especies acuosas, coeficientes de actividad y datos termodinámicos relevantes para la simulación de procesos en medios acuosos, lo que permitió modelar con precisión la interacción de iones en solución. Además, esta base de datos incluye la mayor parte de información relevante sobre los minerales de importancia en la neutralización del drenaje ácido.

Sin embargo, para mejorar la precisión de la simulación, se extrajeron datos específicos desde la base de datos “CORE10.dat”, que contiene información más en detalle sobre la termodinámica de algunas fases, principalmente de la disolución de la portlandita y la calcita, así como también de la precipitación del yeso e hidróxido férrico. Estas fases se integraron en la simulación mediante el comando PHASES (ver la Figura 31), permitiendo que sean reconocidas dentro del modelo sin alterar la base principal. De esta manera se garantizó que el modelo capture con mayor exactitud la evolución química del sistema durante la neutralización.

- I. Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$): Se utilizó un modelo de disolución basado en constantes de equilibrio, volumen molar y propiedades de solubilidad, lo que permite modelar con mayor precisión la cinética de liberación de iones de calcio y la neutralización progresiva del sistema.
- II. Calcita (CaCO_3): También se integró desde la base de datos “CORE10” la ecuación que permite modelar la disolución del carbonato de calcio bajo condiciones ácidas, donde



el ácido presente en solución promueve la liberación de los iones de calcio y bicarbonato. Se utilizaron las propiedades termodinámicas de la base de datos mencionada, específicamente la constante de equilibrio, la entalpía de reacción, el volumen molar y otros parámetros analíticos que permiten calcular su solubilidad con precisión en función de la temperatura.

- III. Formación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): La reacción química extraída describe la precipitación del sulfato de calcio, a partir de los iones de calcio y sulfato en solución. Se incluye la constante de solubilidad, y algunos parámetros termodinámicos como la entalpía de reacción y el volumen molar.
- IV. Formación de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$): Aunque esta fase está incluida en la base estándar, se reemplazaron sus propiedades por aquellas disponibles en "CORE10.dat", que consideran constantes de solubilidad y coeficientes de actividad más precisos para condiciones ácidas. Esto mejoró la simulación de la precipitación de hierro en función del pH y del potencial redox. Esta fase se incluyó solamente para la solución 2, la cual contiene ion férrico y se espera la precipitación del elemento.

```

PHASES
Portlandite
Ca(OH)2 + 2 H+ = Ca+2 + 2 H2O
log_k 22.5552
-delta_H -128.686 kJ/mol
#deltafH -986.074 kJ/mol
-analytic -8.3848e1 -1.8373e-2 9.3
-Vm 33.056 # thermo.com.V8.R6+

Calcite
CaCO3 + H+ = Ca+2 + HCO3-
log_k 1.8487
-delta_H -25.7149 kJ/mol
# deltafH -288.552 kcal/mol
-analytic -1.4978e2 -4.8370e-2 4.897
-Vm 36.934

Fe(OH)3(a)
Fe(OH)3 + 3 H+ = Fe+3 + 3 H2O
log_k 5.6556
-delta_H -84.0824 kJ/mol
#deltafH -823.013 kJ/mol
-analytic -1.3316e2 -3.1284e-2 7.975
-Vm 34.36 # thermo.com.V8.R6+.tdat

Gypsum
CaSO4:2H2O = Ca+2 + SO4-2 + 2 H2O
log_k -4.4823
-delta_H -1.66746 kJ/mol
# deltafH -2022.69 kJ/mol
-analytic -2.4417e2 -8.3329e-2 5.595
-Vm 74.69 # Marion+05

```

Figura 31. Propiedades termodinámicas extraídas desde base de datos CORE10 en PHREEQC

4.2.2. Búsqueda de propiedades fisicoquímicas

Para que los modelos cinéticos sean consistentes con la información obtenida experimentalmente, fue necesario realizar una búsqueda de propiedades fisicoquímicas del sistema, lo que permitió calibrar y validar los modelos utilizados en el programa computacional PHREEQC. Estas propiedades incluyen parámetros termodinámicos, constantes de equilibrio, coeficientes de difusión y volúmenes molares, entre otros, los cuales influyen directamente en la precisión de las simulaciones del comportamiento del sistema de neutralización.

En PHREEQC, se puede aplicar el comando SOLUTION_SPECIES, el cual se utilizó para definir especies químicas en solución y sus equilibrios de disociación o asociación. Permitted modificar



o agregar información sobre especie iónicas o moleculares en el sistema. Bajo esta definición, se incorporaron las siguientes reacciones que no estaban agregadas, las cuales describen el comportamiento tanto del sulfato como del calcio en solución y también sus respectivas propiedades fisicoquímicas.



Esta reacción representa la protonación del ion sulfato (SO_4^{2-}) para formar el ion bisulfato (HSO_4^-) en solución. Es un equilibrio ácido-base común en medios acuosos ácidos, como el drenaje ácido de mina, donde el pH bajo favorece la conversión de sulfato a bisulfato.



Esta reacción representa la interacción del ion calcio (Ca^{2+}) con el agua para formar el complejo CaOH^+ , liberando un protón (H^+). Este proceso influye en el equilibrio de pH y la especiación de calcio en solución.

Ambas reacciones que describen el comportamiento de estas especies se incorporaron a PHREEQC de la siguiente manera (ver la Figura 32).

```
SOLUTION_SPECIES
1.000SO4-2 +1.000H+ = HSO4-
  -Vm 8.6 0.0 -0.63 -0.247 0.161 0.0 0.0 -1.48 0.0101 0.552
  -dw 3.26e-9 34 2.5 13.4
  # log_k 1.9791
  -analytic -5.3505 0.0183412 557.2461 0 0 0

1.0000 Ca+2 + 1.0000 H2O = CaOH+ + 1.0000 H+
  -dw 7.14e-10
  -Vm 5.866
  # log_k -12.781
  -analytic 1.3129826E+2 2.1418479E-2 -1.0189763E+4 -4.8224992E+1 2.703283E+5
```

Figura 32. Propiedades termodinámicas de reacciones químicas para completar base de datos principal de PHREEQC

4.2.3. Simulación con PHREEQC definiendo parámetros iniciales

Para la correcta simulación del proceso de neutralización de las soluciones ácidas en PHREEQC, fue necesario definir con precisión los parámetros iniciales del sistema. Esto se logró mediante la definición de algunas condiciones iniciales como la temperatura, el pH y la composición química de la solución. Además de esto, la simulación incluye otras etapas como el equilibrio de fases, la especificación de reacciones cinéticas con sus respectivas expresiones matemáticas que definen la velocidad y la configuración de gráficos para visualizar resultados.

La base del modelo inicia con el comando SOLUTION, donde se definió la composición química inicial del agua a tratar. En este caso, se especificaron las concentraciones de los principales iones presentes en la solución, se ajustó el pH y la temperatura del sistema (ver la Figura 33 y la Figura 34).



```
SOLUTION 1
units mg/L
temp 22 #°C
pH 1.5
S(6) 1000 as SO4 charge
Ca 1e-3
C(4) 1e-3
```

Figura 33. Input PHREEQC Solución 1

```
SOLUTION 2
units mg/L
temp 23 #°C
pH 1.6
redox Fe(+2)/Fe(+3)
Fe(2) 1e-4
Fe(3) 2950
S(6) 2000 as SO4 charge
Ca 1e-3
```

Figura 34. Input PHREEQC Solución 2

El comando SOLUTION permite simular el comportamiento químico del sistema ajustado a 1 L de solución, considerando la presencia de especies como Fe^{3+} , SO_4^{2-} , H^+ y otros componentes relevantes.

El comando “charge” permite encontrar el valor de S(6) en ambas soluciones, asegurando que la cantidad de sulfato (SO_4^{2-}) presente en la solución fuese la necesaria para alcanzar el pH ácido previamente establecido. Esto es fundamental en la simulación, ya que el *software* ajusta la concentración de sulfato de manera coherente con las condiciones del sistema, evitando inconsistencias en el balance de cargas y facilitando la correcta representación del medio ácido.

Adicionalmente, se añadió una ínfima cantidad de calcio a la solución inicial para garantizar que la simulación se ejecute correctamente al incorporar la lechada de cal. Si no se dispone de una cantidad inicial mínima, el modelo puede generar errores debido a la falta de equilibrio en la disolución y precipitación de especies que contienen calcio, lo que afectaría la correcta simulación de la neutralización. De la misma manera, se incluyó una pequeña concentración de carbono, lo cual también resulta útil para evitar errores con la simulación, debido a que muchos sistemas acuosos requieren un mínimo de carbono disuelto para calcular correctamente equilibrios de pH y especies carbonatadas.

Además, se ajustaron los valores en cuanto a las condiciones observadas de laboratorio tanto en la temperatura del sistema, como en el pH y la concentración de férrico para la solución 2.

El segundo comando que se empleó corresponde a EQUILIBRIUM_PHASES, que permite alcanzar el equilibrio químico de ciertos minerales en solución, disolviéndolos o haciéndolos precipitar. En este caso, se consideró la inclusión de calcita para ambas soluciones, debido a que esta fase controla una proporción de la disponibilidad de calcio en el sistema. Mientras que además de estas, se consideró la formación del hidróxido férrico para la solución 2 (ver la Figura 36 y la Figura 35).

```
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite 0 0.00085728
```

Figura 36. Comando
EQUILIBRIUM_PHASES para solución 1

```
EQUILIBRIUM_PHASES
Fe(OH)3(a) 0 0
Calcite 0 0.003429
```

Figura 35. Comando
EQUILIBRIUM_PHASES para solución 2



Se definen estas fases con un primer valor de 0, el cual corresponde al índice de saturación, lo que significa que la fase se encuentra en equilibrio con la solución. No hay una tendencia espontánea a disolverse ni a precipitar más allá de lo que dicen las condiciones del sistema.

El segundo valor indica la cantidad inicial disponible, lo que implica que se proporciona material sólido de calcita debido a la adición de lechada de cal. Si la solución se encuentra sobresaturada con respecto a alguna fase, se permite la precipitación. Esto permite que el modelo considere la posible precipitación del férrico sin imponer restricciones artificiales, asegurando una representación más realista del equilibrio del hierro en la solución.

Para modelar la disolución de cal y otros procesos que ocurren de manera no instantánea, se hizo uso del comando KINETICS, el cual permite simular reacciones de los minerales en función del tiempo, en contraste con EQUILIBRIUM_PHASES, que supone que el equilibrio se alcanza instantáneamente. La cinética fue fundamental para modelar procesos geológicos y ambientales en los que la disolución o precipitación de minerales ocurre a diferentes velocidades dependiendo de las condiciones del sistema. En este contexto del tratamiento de drenaje ácido de mina y su neutralización con cal, este comando se utilizó para modelar la disolución de la portlandita, así como también la formación del yeso. La tasa de reacción depende de varios factores, entre ellos la cantidad de moles iniciales de la fase sólida, de la expresión general que se verá más adelante en el comando RATES, de las constantes termodinámicas definidas en la base de datos, por ejemplo, las constantes de equilibrio, el volumen molar o la entalpía. Y, por último, de las condiciones del medio como la acidez, así como también de la concentración de reactivos (ver la Figura 38 y la Figura 37).

```
KINETICS 1
Portlandite #Ca(OH)2
-tol 1e-8
-m0 0.03
-m 0.03

Gypsum
#m0 0.0
-steps 840 second in 2000 steps
```

Figura 38. Comando KINETICS
PHREEQC Solución 1

```
KINETICS 1
Portlandite #Ca(OH)2
-tol 1e-8
-m0 0.11113
-m 0.11113

Gypsum
-steps 2400 in 1000 steps
```

Figura 37. Comando KINETICS PHREEQC
Solución 2

Complementariamente se utilizó el comando RATES, el cual define las ecuaciones matemáticas que describen la cinética de disolución o precipitación de fases minerales en función de parámetros cinéticos. Rates modela procesos que ocurren de manera gradual en el tiempo, dependiendo de factores como la superficie reactiva, índice de saturación, energías de activación, modelos de nucleación y crecimiento, entre otros. En el presente modelo, RATES se empleó para representar una ecuación cinética específica para la disolución de la portlandita y la formación de yeso (ver la Figura 39 y Figura 40).



```
RATES 1
Portlandite
-start
10 IF (m <= 0 and SR("Portlandite") > 0) THEN GOTO 60
15 au= (m/m0)^0.67
17 k= 0.344388
18 A= 0.8783
19 B= 0.172
20 rate=au*k*exp((-5700/8.314472)*((1/TK)-(1/298.15)))*(MOL("Ca+2")^A)*(MOL("H+")^B)
50 moles= rate*TIME # moles en el tiempo
60 SAVE moles
-end

Gypsum
-start
10 z = 4.871204e-05
20 omega = SR("Gypsum") # Calcula saturación relativa
50 rate = z * (1 - omega) # Solo se forma yeso si hay sobresaturación
110 moles = rate * TIME # Calculamos los moles en función del tiempo
130 SAVE moles # Guardamos los moles generados por la reacción
-end
```

Figura 39. Input modelos cinéticos disolución de portlandita y calcita bajo el comando RATES en PHREEQC para solución 1 y 2

Ambas definiciones de las ecuaciones de velocidad mencionadas aplican para las 2 soluciones. Además de estas, para la solución 2 que contiene férrico, se probó el siguiente modelo cinético para la formación del precipitado hidróxido férrico para ver el comportamiento de algunas variables de respuesta.

```
Fe(OH)3(a)
-start
250 IF (m <= 0 and SR("Fe(OH)3(a)") > 0) THEN GOTO 330
260 Ea= 30000 #energía de activación en J/mol
265 R= 8.314 #constante universal de los gases en J/mol*k
266 p=273.493 #Factor preexponencial
270 m_ratio= m/m0
300 rate= p*exp(-Ea/(R*TK))*(m_ratio^0.67)*(1-SR("Fe(OH)3(a)")) #mol/seg
320 molees= rate*TIME
330 SAVE molees
-end
```

Figura 40. Input modelo cinético formación de hidróxido férrico bajo el comando RATES en PHREEQC para solución 2.

Finalmente, para la visualización de los resultados, se empleó el comando USER_GRAPH (ver la Figura 41 y la Figura 42), que facilita la generación de gráficos de interés. En esta simulación, se configuraron gráficos de pH, conductividad iónica, potencial redox, concentración de iones calcio y ion férrico en función del tiempo, con el fin de analizar la evolución a medida que avanza la reacción de neutralización.



```

USER_GRAPH 1
chart_title "Neutralización Solución 1 H2SO4-H2O"
heading Time pH [Ca]
axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "pH" "CONCENTRACIÓN [Ca+2] (g/Kgw H2O)"
axis_scale x_axis 0 auto auto
axis_scale y_axis 0 auto auto
axis_scale sy_axis 0 12 auto
initial_solutions true
start
400 GRAPH_X TOTAL_TIME/60
410 GRAPH_Y -LA("H+")
420 GRAPH_SY TOT("Ca")*40.078 #[g/Kgw]
-end

USER_GRAPH 2
-chart_title "Conductividad vs Tiempo"
-headings Time Conductividad
-axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "Conductividad (uS/cm)"
-axis_scale x_axis 0 10 auto
-axis_scale y_axis 0 auto auto
-initial_solutions true
-start
10 GRAPH_X TOTAL_TIME / 60 # Tiempo en minutos (x-axis)
20 GRAPH_Y SC # Conductividad en uS/cm (y-axis)
-end

```

Figura 41. Ejemplo de utilización del comando USER_GRAPH en PHREEQC para generar gráficos de pH, concentración de iones de calcio y conductividad iónica en función del tiempo para la solución 1

```

USER_GRAPH 1
chart_title "pH y [Fe(3)] vs tiempo"
heading Time [Fe(3)] pH
axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "CONCENTRACIÓN, [Fe(3)], (mg/L)" "pH"
axis_scale x_axis 0 40 auto
axis_scale y_axis 0 auto auto
axis_scale sy_axis auto auto auto
initial_solutions true
start
400 GRAPH_X TOTAL_TIME/60
410 GRAPH_Y TOT("Fe(3)")*55.45*1000 #[g/Kgw] masa de agua por el vol de la solución
420 GRAPH_SY -LA("H+")
-end

USER_GRAPH 2
-chart_title "Potencial redox vs Tiempo"
-axis_titles "Tiempo (min)" "Potencial redox (mV)"
-axis_scale x_axis 0 40 auto
-axis_scale y_axis 0 auto auto
-initial_solutions true
-start
10 GRAPH_X TOTAL_TIME / 60
20 GRAPH_Y ((-LA("e-"))*(2.303*8.314*TK)/96485)-0.3)*1000
-end

```

Figura 42. Ejemplo de utilización de USER_GRAPH en PHREEQC para generar gráficos de pH, concentración de ion férrico y potencial redox en función del tiempo para solución 2

4.2.4. Calibración del modelo

La calibración del modelo es un proceso fundamental para asegurar que las simulaciones en PHREEQC representen con precisión el comportamiento del sistema real. En este estudio, la calibración se centró en ajustar los parámetros cinéticos del modelo, de manera que las curvas de pH, potencial redox y conductividad iónica simuladas coincidan con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

Para lograr esto, se empleó una función objetivo (OF) basada en la suma de los errores al cuadrado entre los valores experimentales y los valores simulados. Esta función objetivo se define como:

$$\min OF = \sum_{i=1}^N (M_i - E_i)^2 \quad (42)$$

Donde M_i es el valor calculado por el modelo, E_i es el valor experimental respectivo y N es la cantidad de observaciones.

El objetivo de la calibración fue minimizar esta función objetivo por medio del ajuste de las constantes cinéticas. Para ello, se emplean técnicas de optimización numérica en PEST o Python, en esta última utilizando las bibliotecas Script y CasADi, que permiten encontrar valores óptimos de los parámetros mediante la minimización de la diferencia entre los valores experimentales y los valores simulados. El método de calibración del modelo se presenta en la siguiente Figura 43.

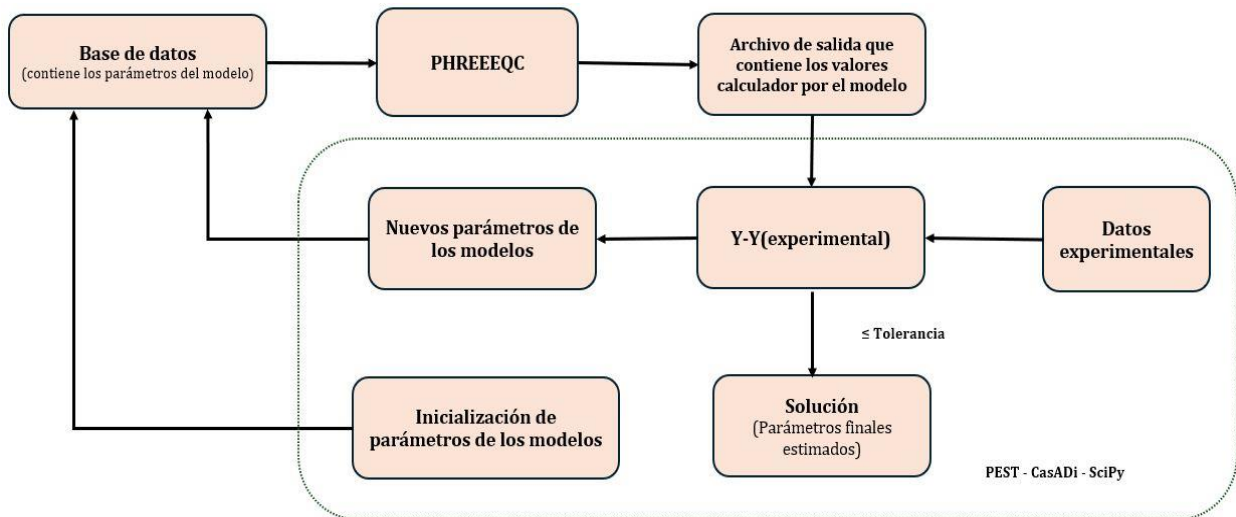


Figura 43. Principio del método de optimización por medio de librerías de Python en acople con PHREEQC



4.2.5. Validación del modelo

El proceso de validación consistió en determinar si el modelo es capaz de reproducir las condiciones experimentales en diferentes escenarios, variando factores importantes.

Dado que la simulación en PHREEQC no tiene una solución única para la predicción del pH, potencial redox y la conductividad iónica, se implementó un procedimiento iterativo basado en la minimización del error entre los valores simulados y experimentales:

1. **Definir las condiciones iniciales del modelo:** En PHREEQC se ingresaron los valores experimentales de pH, temperatura y concentración de especies químicas presentes.
2. **Ejecución de la simulación inicial:** Se simuló la neutralización en PHREEQC con los datos experimentales ajustados a 1 L de solución. Para los modelos cinéticos, se utilizaron parámetros preestablecidos mediante literatura para comparar la respuesta de las variables de interés con respecto a los datos experimentales.
3. **Ajuste iterativo de parámetros:** Si la diferencia entre los valores simulados y experimentales para la conductividad iónica superaba el 5%, se aplicó el método de calibración, para ajustar los parámetros cinéticos de los modelos, por ejemplo, la constante de disolución de la portlandita o la constante de formación del yeso. Se realizaron nuevas simulaciones hasta que la diferencia se haya minimizado.
4. **Criterio de validación:** Se consideró que el modelo es válido si la correlación obtenida, tras la calibración, en la predicción de la conductividad iónica fue superior al 95%. Lo que indicó que la simulación representa adecuadamente el proceso de neutralización experimental por medio de diversas variables de respuesta siguiendo estos parámetros.
5. **Comparación con experimentos adicionales:** Una vez que confirmado el modelo bajo las condiciones experimentales, se probó con nuevos datos experimentales (por ejemplo, variando la concentración de lechada de cal para neutralizar o Fe^{3+} inicial en solución) para confirmar que la predicción siguió siendo precisa en distintos escenarios.

Si la tendencia de los valores simulados de las diversas variables de respuesta sigue de cerca a los valores experimentales en distintos ensayos, se procedió a registrar los valores de los parámetros cinéticos optimizados. Como resultado, se consideró que el modelo está validado y es apto para ser utilizado en la predicción de la neutralización de aguas ácidas.



CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, se presentan los resultados obtenidos tanto en las simulaciones realizadas mediante el *software* geoquímico PHREEQC, como también por medio de los experimentos llevados a cabo en el laboratorio, además de sus respectivas discusiones y, por último, los ajustes de las constantes cinéticas mediante el *software* optimizador PEST.

5.1. Composición soluciones ácidas, propiedades fisicoquímicas lechada de cal y pruebas a menor escala

Para la preparación de cada solución ácida, se reunieron 8 L de agua desionizada, las cuales fueron ajustadas a un pH de 1.5 mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado (98% pureza). Sin embargo, para la solución 2 se incorporaron posteriormente 14.625 gramos de sulfato férrico por litro. Tras esta adición, se observó un incremento del pH hasta alcanzar su valor reportado de 1.6. Y es que a pesar de que el sulfato férrico se considera una sal ácida, su efecto neto en la solución, debido a la hidrólisis incompleta puede provocar una ligera disminución de la acidez efectiva, elevando su pH. La concentración promedio de ion férrico inicial medida en esta solución fue de 2950 mg/L (ver la Tabla 7).

Ambas soluciones ácidas fueron sometidas a un proceso de neutralización mediante la adición controlada de lechada de cal. Para la preparación de esta última, se utilizó como reactivo hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), conocido como cal apagada. Esta se reactivó formando una suspensión concentrada mediante la mezcla con agua desionizada en una proporción del 90% agua y de 10% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en masa, asegurando así una adecuada dispersión del reactivo y su efectividad en el proceso de neutralización. Sólo para la validación final del sensor virtual se varió la concentración del reactivo alcalino, cuya proporción fue un 5% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 95% agua desionizada.

Tabla 7. Composición soluciones ácidas preparadas sintéticamente

	pH	H_2SO_4 [g/L]	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [g/L]	Fe^{3+} [mg/L]	SO_4^{2-} [g/L]
Solución 1	1.5	2.57	0	0	2.52
Solución 2	1.6	2.57	14.02	2950	12.62



Tabla 8. Propiedades químicas y físicas reactivo alcalino hidróxido de calcio, Ca(OH)_2
(Loba Chemie Pvt. Ltd., s.f.)

Ley de óxido de calcio (CaO)	96%
Ley de carbonato de calcio (CaCO_3)	3%
Cloruro (Cl^-)	0.03%
Sulfato (SO_4^{2-})	0.1%
Hierro (Fe)	0.05%
Peso molecular [g/mol]	74.09
Densidad [g/cm^3] a 25°C	2.24
Solubilidad	Agua: 1.85 g/L a 20°C
Apariencia	Polvo

Para asegurar una correcta neutralización de ambas soluciones ácidas y superar el pH objetivo de 10, se realizaron pruebas preliminares a menor escala utilizando volúmenes de 100, 200 y 500 cm^3 . Estas pruebas permitieron determinar con mayor precisión la cantidad exacta de lechada de cal a agregar en cada caso, mediante una pipeta dosificadora de plástico, optimizando de esta manera el volumen del reactivo alcalino en las pruebas. Los datos obtenidos se presentan a continuación, resaltando la diferencia entre la mayoría de los experimentos realizados con una concentración de Ca(OH)_2 del 10 %p/p y las pruebas finales para la validación del sensor virtual cuya concentración fue de un 5 %p/p (ver la Tabla 9 y la Tabla 10).

Tabla 9. Volumen determinado a adicionar de lechada de cal (10%p/p) por litro de solución ácida para alcanzar pH objetivo.

Volumen adicionado de Ca(OH)_2 por litro de solución	
Concentración [%p/p]	10
Solución 1 [cm^3]	20
Solución 2 [cm^3]	80

Tabla 10. Volumen determinado a adicionar de lechada de cal (5%p/p) por litro de solución ácida para alcanzar pH objetivo en validación del sensor virtual.

Volumen adicionado de Ca(OH)_2 por litro de solución para validar el sensor virtual	
Concentración [%p/p]	5
Solución 2 [cm^3]	175

5.2 Resultados Solución 1

5.2.1. Neutralización de 1 litro

Una vez adicionados los correspondientes 20 cm³ de lechada de cal según Tabla 9, tras verter completamente la probeta al inicio del experimento en el reactor que contiene 1 L de solución, no existieron intervenciones adicionales para no afectar la dinámica natural del sistema. Se llevó a cabo un monitoreo continuo de las principales variables de respuesta: pH, temperatura y conductividad iónica, debido a que estos son indicadores claves del progreso de la neutralización. Este seguimiento permitió observar en detalle la cinética de la reacción durante la evolución química del sistema en el tiempo. Para ello, se instaló un sistema de adquisición de datos mediante PASCO, y su conexión a través del *software Visual Studio Code* (Python-PASCO), el cual, mediante comunicación Bluetooth, permitió la medición en línea del pH. Para la conductividad iónica, además de realizar la medición mediante Python-PASCO, se incorporó un electrodo Sensorex robusto de uso industrial, diseñado para mediciones específicas de conductividad y temperatura en soluciones altamente ácidas.

Los resultados obtenidos del comportamiento cinético de la neutralización de 1 L de solución ácida (ácido sulfúrico + agua desionizada, pH ajustado a 1.5) tras la adición de 20 cm³ de lechada de cal al 10 %p/p se presentan a continuación en la Figura 44.

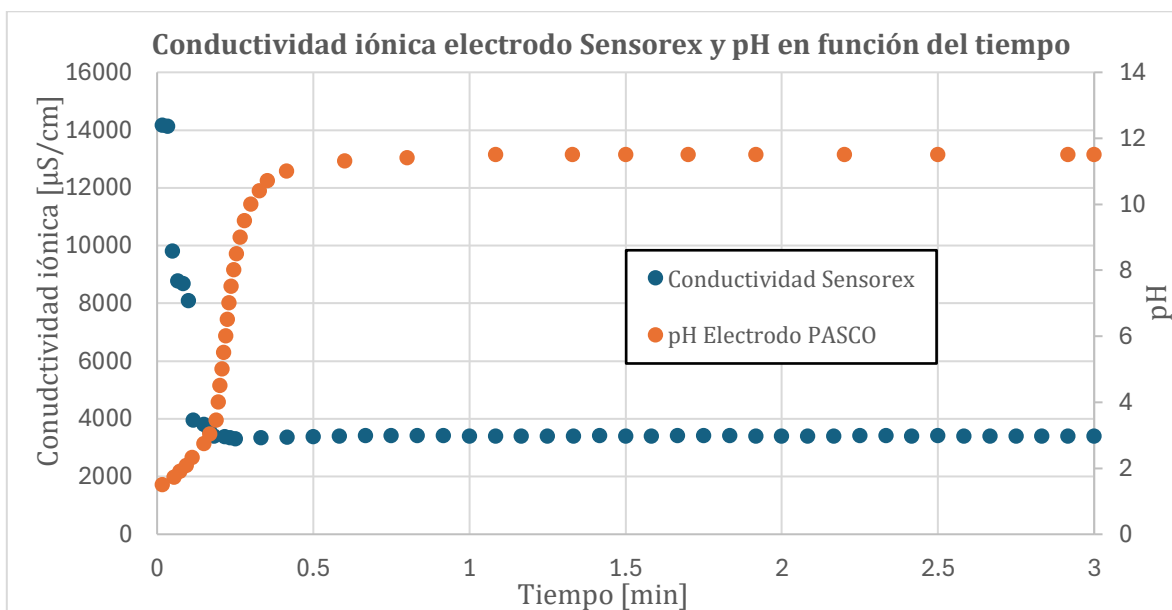


Figura 44. Gráfico de conductividad y pH en función del tiempo

Al trabajar en un rango bastante amplio de pH, e ir desde un valor muy ácido hasta uno muy básico, fue necesario utilizar dos electrodos calibrados en distintos rangos para garantizar la precisión de la medición. Estos resultados se pueden observar en la Figura 63.



La curva de pH naranja que se presenta en este gráfico fue el resultado de combinar las mediciones de estos sensores calibrados en distintos rangos de pH. Se puede observar que a medida que se desarrolló la reacción química de neutralización, se evidenció un aumento muy rápido desde un pH bastante ácido de 1.5 hasta estabilizarse en 11.6 en un tiempo de 45 s, lo que refleja la elevada reactividad de la lechada de cal como agente neutralizante. Esta variación inmediata del pH indica que el proceso de neutralización es altamente cinético, dominado por la interacción entre los iones hidroxilo (OH^-) aportados por la cal y los protones (H^+) presentes en la solución ácida.

Por otro lado, la curva azul del gráfico representa la conductividad iónica del sistema, la cual experimentó una fuerte caída en los primeros instantes y luego se estabilizó tras 30 s, pasando de los 14150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a un valor de 3380 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este decaimiento abrupto refleja la disminución de la cantidad de iones disueltos en el sistema, producto de la rápida formación del precipitado, el cual corresponde principalmente a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que se genera al reaccionar los iones sulfato (SO_4^{2-}) presentes en el medio con los iones de calcio (Ca^{2+}) liberados desde la cal. El hecho de que la caída fuera tan rápida sugiere que el proceso de precipitación es prácticamente instantáneo, lo cual es coherente con la baja solubilidad del yeso y su tendencia a formarse inmediatamente en presencia de sus iones constituyentes bajo condiciones de sobresaturación. En la Figura 64 se compara y logra apreciar la similitud del comportamiento de las curvas bajo distintos sistemas de medición (Sensorex y Python-PASCO).

En conjunto, ambos comportamientos reflejaron que la neutralización y la precipitación ocurrieron de forma simultánea y muy rápida, lo que permite concluir que la cinética global del sistema fue controlada por procesos inmediatos de neutralización ácido-base y precipitación inorgánica.

5.2.2. Optimización de parámetros del modelo cinético de la portlandita mediante conductividad iónica medida por electrodo Sensorex

La optimización de los parámetros cinéticos del modelo de disolución de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se realizó utilizando el *software* PEST (Parameter ESTimation), una herramienta de ajuste automático que permite calibrar modelos computacionales mediante la minimización de la diferencia entre datos simulados y observados experimentalmente. PEST opera ajustando iterativamente los parámetros de entrada del modelo hasta lograr la mejor coincidencia posible con los datos experimentales, utilizando algoritmos numéricos que evalúan la función objetivo definida por el usuario. El modelo cinético utilizado para la disolución del hidróxido de calcio se presenta a continuación:

$$\text{Velocidad de disolución} = k \left(\frac{m}{m_0} \right)^{0.67} \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} [\text{Ca}^{2+}]^a [\text{H}^+]^b \quad (43)$$

Esta expresión describió la velocidad de disolución de la portlandita considerando efectos de geometría, temperatura y condiciones químicas del medio. El primer término, k , es un coeficiente cinético o un factor preexponencial que se ajustará mediante PEST. El siguiente



término $\left(\frac{m}{m_0}\right)^{0.67}$ representa el modelo de geometría esférica, bastante común para realizar aproximaciones geométricas en cinética de precipitación y disolución.

Luego el término exponencial corresponde a una forma modificada de la ecuación de Arrhenius, el cual ajusta la velocidad de disolución en función del cambio de temperatura respecto a un valor base, permitiendo normalizar resultados experimentales o predecir tasas en otras condiciones térmicas. E corresponde a la energía de activación, R es la constante de los gases, T_0 es la temperatura de referencia y T_1 es la temperatura actual.

Finalmente, los términos $[Ca^{2+}]^a$ y $[H^+]^b$ expresan la dependencia de la disolución con la concentración de especies en solución, principalmente el calcio y el pH. Los exponentes a y b indican si estas especies catalizan o inhiben la disolución. Para este caso de estudio también se consideraron parámetros a optimizar.

Además del modelo cinético mencionado de la disolución de la portlandita, se utilizó un modelo cinético de la formación del yeso en función de su razón de sobresaturación, el cual incluye también una constante cinética de ajuste:

$$\text{Velocidad de formación del yeso} = z (1 - SR_{\text{Gypsum}}) \quad (44)$$

Los parámetros que se optimizaron por medio de PEST fueron k, a, b y z. Los cuales corresponden a la constante cinética de reacción de la portlandita, a los órdenes de reacción de los iones de calcio e hidrógeno, respectivamente y a la constante cinética de formación del yeso.

En este estudio, el procedimiento de calibración se implementó conectando PEST con simulaciones realizadas en PHREEQC, enfocadas en la evolución temporal de la conductividad iónica durante la neutralización. Como variable de respuesta experimental se empleó la conductividad iónica medida mediante el electrodo Sensorex, la cual fue seleccionada por su alta precisión, robustez industrial y capacidad para capturar datos intermedios en intervalos cortos de tiempo, especialmente útiles durante las etapas iniciales donde las reacciones ocurren a gran velocidad.

El pH fue descartado como parámetro de ajuste, dado que esta variable de respuesta presentó un comportamiento menos progresivo y representativo del proceso completo, en comparación con la conductividad. Y es que el pH se elevó bruscamente durante los primeros instantes de neutralización, lo que dificultó obtener una curva continua y detallada de su evolución en el tiempo, limitándose a mediciones precisas solo en puntos extremos (inicio y final).

A continuación, se presenta en la Figura 45 el ajuste obtenido tras la calibración de las constantes cinéticas en el modelo de simulación desarrollado en PHREEQC, correspondiente al proceso de neutralización de 1 L de solución ácida mediante la adición del reactivo lechada de cal.

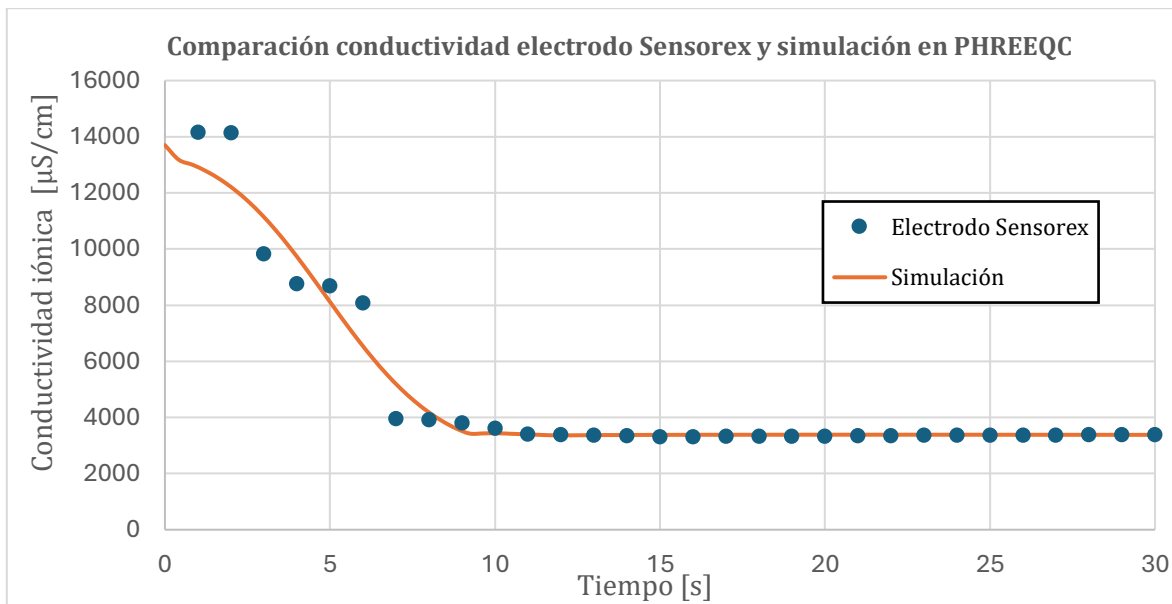


Figura 45. Gráfico comparativo de la medición de conductividad iónica con electrodo Sensorex y simulación mediante PHREEQC tras calibración para la neutralización de 1 L de solución ácida

El gráfico muestra que la simulación reprodujo adecuadamente la tendencia general de decaimiento de la conductividad iónica observada experimentalmente, lo que refleja la disminución progresiva de iones en solución a medida que avanza la neutralización, debido a la formación de precipitados, principalmente el yeso. También se evidenció que la cinética del proceso en esta solución ácida fue particularmente rápida. Esto se debe a que la solución contenía únicamente ácido sulfúrico como agente acidificante, sin la presencia de especies metálicas complejas como el ion férrico, que más adelante se presenta su efecto en la solución 2. Esta simplicidad química permitió que la neutralización ocurriera de forma prácticamente instantánea. En un tiempo de sólo 10 s la conductividad iónica se estabilizó, indicando equilibrio tanto en la simulación como en la medición experimental.

En la comparación cuantitativa, se observó que, al inicio de la reacción, en los primeros puntos del registro, existió una leve desviación del 3.31% entre los datos experimentales y los resultados simulados. Sin embargo, a medida que el sistema se estabilizó, esta diferencia se redujo significativamente, alcanzando una desviación de tan solo 0.87% al final del proceso, lo que evidenció una excelente concordancia entre ambos conjuntos de datos.

El buen ajuste entre la simulación desarrollada en PHREEQC y las mediciones experimentales obtenidas con el electrodo Sensorex validaron de manera consistente el modelo cinético calibrado. Esta validación se vio respaldada por un alto coeficiente de correlación del 98.1% (ver la Figura 46) calculado mediante el *software* PEST, lo que demostró la capacidad del modelo para representar con precisión el proceso mediante una fuerte relación lineal de los datos.



Correlation Coefficient ----->

Correlation coefficient = 0.98109

Figura 46. Coeficiente de correlación calculado mediante software PEST para datos de conductividad iónica medidos experimentalmente por electrodo Sensorex y simulación en PHREEQC

Además, se presentan en la Figura 47 los resultados de los valores optimizados de las constantes cinéticas obtenidas mediante PEST para el modelo de disolución de la portlandita y el modelo de formación del yeso.

OPTIMISATION RESULTS

Parameters ----->

Parameter	Estimated value	95% percent confidence limits	
		lower limit	upper limit
k	0.754697	0.191854	1.31754
a	0.878252	0.737956	1.01855
z	2.637786E-04	5.655884E-05	4.709984E-04

Figura 47. Resultados optimización de parámetros de modelos cinéticos mediante PEST

Durante la búsqueda de la optimización de los parámetros de los modelos cinéticos mediante PEST, se tomó la decisión de no optimizar el parámetro b del modelo cinético de disolución de la portlandita, que representa la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración de iones de hidrógeno. Esto se debe a que PEST ajustaba este parámetro a valores extremadamente pequeños, cercanos a cero, lo que indica una sensibilidad mínima del modelo respecto a las variaciones de acidez dentro del rango de pH trabajado. Esta baja sensibilidad provocó inestabilidad numérica y dificultó la estimación precisa de los otros parámetros del modelo, al reducir el grado de influencia del término ácido en la función objetivo.

Por este motivo es que se optó por fijar b a un valor manualmente ajustado dentro de un rango físico razonable, a partir de pruebas preliminares realizadas en PHREEQC. El valor que se ajustó adecuadamente para la simulación de esta primera solución ácida es de $b=0.172$.

Tras la optimización de los otros parámetros utilizando PEST, se obtuvo para el modelo cinético de disolución de la portlandita un valor estimado para la constante cinética de $k=0.8\pm0.6$. Este valor se encuentra dentro de un intervalo de confianza del 95%, lo que permite asegurar con gran certeza estadística que k se sitúa dentro del rango entre 0.2 y 1.4. Sin embargo, el amplio rango de incertidumbre sugiere que la dependencia del modelo respecto a k presentó cierta variabilidad, lo que podría deberse a factores como la sensibilidad del sistema a otras variables o a limitaciones en los datos experimentales utilizados para el ajuste.



La relevancia de este parámetro radica en establecer la magnitud base de la velocidad de disolución de la portlandita, que en este caso fue moderadamente alto, donde su efecto se combina con la evolución geométrica de la partícula (m/m_0), la temperatura del sistema y las concentraciones de Ca^{2+} y H^+ .

Para el caso del parámetro a , su valor estimado fue de 0.9 ± 0.1 . Valor que también indica una dependencia moderadamente alta de la velocidad de disolución con respecto a la concentración de Ca^{2+} en solución. Pero presentó un menor rango de incertidumbre respecto a k . Con un 95% de confianza, este valor se encuentra en un rango acotado entre 0.8 y 1.0, lo que confirmó la estabilidad del modelo ajustado.

Por su parte, el parámetro z , que representa la constante cinética del modelo de formación del yeso, presentó un valor estimado de $(2.6 \pm 2.1) \times 10^{-4}$. Aunque su magnitud fue muy baja, se estima con un intervalo de confianza del 95% que está comprendido entre 0.5×10^{-4} y 4.7×10^{-4} . Este resultado indicó que el proceso de precipitación del yeso fue relativamente lento en comparación con otros procesos en el sistema, como la disolución de la cal. Además, el hecho de que esta constante presentara una baja incertidumbre relativa (el valor se encuentra bien acotado en un rango estrecho) sugiere que el modelo logró una alta sensibilidad y buena identificación del parámetro.

Cabe destacar que los coeficientes a y b , que definieron la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a las concentraciones de calcio y protones, respectivamente, conservarán los valores de los parámetros obtenidos en esta solución 1 para ser aplicados más adelante en la simulación de la neutralización de la solución 2. Segunda etapa en la que se ajustó únicamente la constante cinética k del modelo de la disolución de la portlandita y la constante cinética de formación del yeso, lo que permitió evaluar el comportamiento del sistema en condiciones más complejas que incluyen la presencia de ion férrico.

En la Figura 62 se puede apreciar la comparación del pH medido por el sistema Python-PASCO y la simulación (tras calibrar por medio de la conductividad iónica sus parámetros cinéticos). Se observó una gran similitud en las curvas, siendo capaz el modelo de predecir adecuadamente el comportamiento de esta variable de respuesta durante el tratamiento.

En consecuencia, estos resultados consolidaron al modelo ajustado como una herramienta confiable para el desarrollo de un prototipo de sensor virtual, capaz de predecir dinámicamente el comportamiento de los sistemas involucrados en el tratamiento del drenaje ácido de mina.

5.3 Resultados solución 2

5.3.1. Neutralización de 1 litro

A diferencia de la solución anterior, esta presentó una concentración inicial de 2950 mg/L de ion férrico (Fe^{3+}), junto con una mayor cantidad de iones sulfato (SO_4^{2-}), lo que permitió analizar de forma más completa el efecto de estas especies sobre la evolución del proceso de neutralización. Proceso en el que una vez adicionados los correspondientes 80 cm³ de lechada de cal indicados en la Tabla 9, y tras verter completamente la probeta al inicio del experimento en el reactor que contenía 1 L de solución ácida, no se realizaron intervenciones adicionales, con el fin de no interferir en la dinámica natural del sistema.

La determinación de los 80 cm³ de lechada de cal vino dada por las pruebas previas de neutralización a menor escala, y se justifica por la elevada carga ácida del sistema, la cual no solo provino únicamente del ácido sulfúrico, sino también del sulfato férrico disuelto, que aportó una concentración significativa de ion férrico y sulfato adicional. Estas especies contribuyeron tanto a la acidez del medio como a la demanda de mayor volumen de agente neutralizante para alcanzar el pH objetivo y asegurar una neutralización efectiva.

Al igual que para la solución 1, se efectuó un monitoreo continuo de los principales indicadores claves del progreso geoquímico del sistema: pH, potencial redox, temperatura y conductividad iónica. Este seguimiento detallado permitió caracterizar cinéticamente la reacción en función del tiempo. En la Figura 48 se presentan los resultados de pH y conductividad iónica.

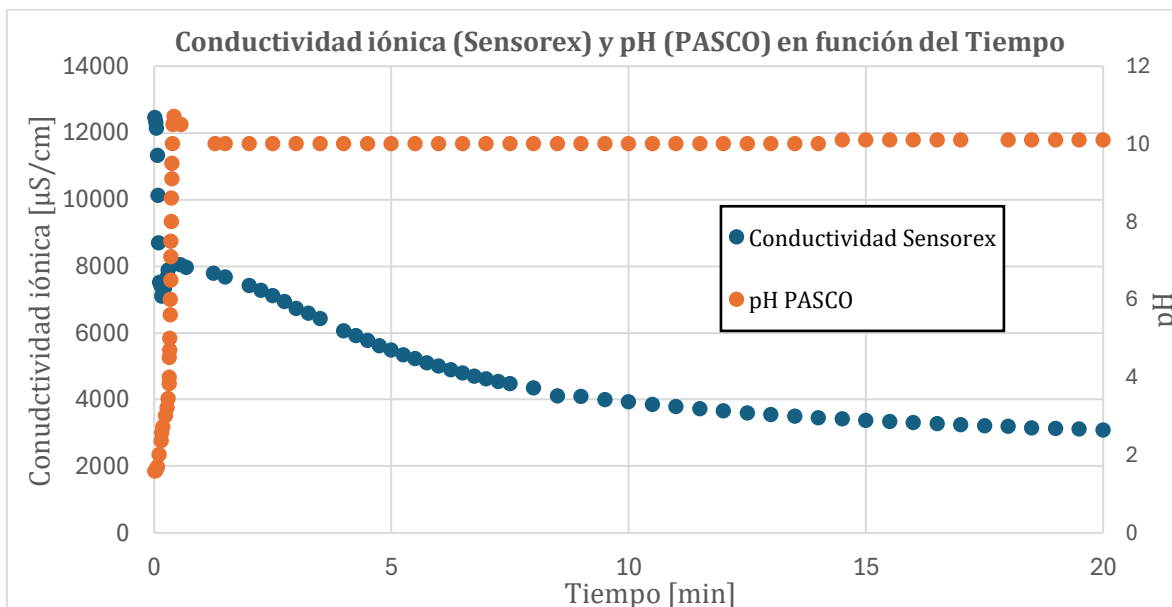


Figura 48. Gráfico de conductividad y pH en función del tiempo

pH: el gráfico presentado muestra en la curva naranja la evolución temporal del pH durante la neutralización de la solución 2. El pH inicial fue de 1.6 y el pH final fue de 10.3 tras su



estabilización luego de un tiempo de 90 s de reacción. En este caso, el comportamiento del pH debió analizarse con precaución, si bien los valores extremos (inicio y final) son representativos, la curva generada intermedia presenta una alta incertidumbre debido a la presencia de cal en suspensión, lo que interfiere con la exactitud de los sensores. Por esta razón, el pH no se utilizó como variable confiable para ajustar parámetros del modelo cinético.

Cabe destacar que al igual que para la solución 1, el tratamiento de neutralización se monitoreó con dos electrodos de pH, calibrados en distintos rangos. Estos datos se pueden observar en la Figura 67. La curva naranja presentada anteriormente, correspondió a la combinación de estos datos obtenidos, ajustándolos adecuadamente según su rango previamente calibrado.

Conductividad iónica: en contraste, la curva azul del gráfico que representa la conductividad iónica medida con el sensor industrial Sensorex, ofrece una señal robusta y consistente que permitió seguir con claridad la evolución geoquímica del sistema. Se observó un valor inicial de aproximadamente 12450 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que disminuyó progresivamente hasta estabilizarse en torno a los 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ cerca de los 20 min transcurrida la neutralización, lo que refleja de forma directa la disminución de especies iónicas en solución producto de la formación de fases sólidas.

A diferencia de la solución 1, que contenía solo ácido sulfúrico y cuya cinética de neutralización fue prácticamente instantánea, la cinética en este caso fue más lenta. Esto se debe a que la presencia simultánea de altos niveles de férrico, sulfato y calcio en la solución, genera una competencia de reacciones de neutralización, precipitación e intercambio iónico, que prolongó la estabilización del sistema. Principalmente se debió a la hidrólisis del ion férrico y a la posterior formación de precipitados como el hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) y el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lo que implica una secuencia compleja de reacciones. Por lo tanto, la curva de conductividad reflejó no solo la neutralización ácida, sino también la dinámica de formación de estos sólidos.

Se logró apreciar en la curva azul un descenso inicial muy rápido tras agregar el reactivo alcalino, seguido de un repunte transitorio y posteriormente una disminución progresiva hasta alcanzar el equilibrio. Este patrón reflejó la interacción geoquímica entre los iones presentes y la evolución temporal de las especies en solución y en fase sólida.

La primera caída abrupta en la conductividad iónica correspondió a la formación casi inmediata del yeso, el cual precipita al reaccionar el ion calcio liberado por la disolución de la portlandita con el sulfato presente en solución. Esta reacción ocurre rápidamente porque la sobresaturación es alta al inicio, y el yeso es un precipitado de solubilidad (Ziegenheim, Peintler, Pálinkó, & Sipos, 2020). Este proceso consumió rápidamente una gran fracción de los iones disueltos, reduciendo significativamente la carga iónica del sistema.

Posteriormente, existió un incremento transitorio debido a la hidrólisis del Fe^{3+} , que se intensifica cuando el pH supera el umbral crítico de 3.5. Este proceso genera iones H^+ como subproducto, lo que contribuyó al aumento de la conductividad iónica. Por otro lado, también

está asociado con la liberación de los iones de Ca^{2+} y OH^- a partir de una redisolución parcial de una fracción del yeso formado.

Este repunte también puede estar asociado a efectos de redistribución iónica, donde ciertas especies complejas se desestabilizan y liberan cationes o aniones temporalmente al medio antes de precipitar.

Una vez que el Fe^{3+} precipita mayoritariamente, y se consumen los H^+ mediante neutralización con OH^- , el sistema volvió a mostrar una tendencia descendente sostenida, acercándose al equilibrio. En esta etapa, la conductividad iónica comienza a disminuir de forma sostenida debido a la continua remoción de especies iónicas remanentes, la precipitación de yeso restante y posibles procesos de adsorción sobre las fases sólidas formadas. Este comportamiento refleja que el sistema avanza hacia un equilibrio termodinámico.

En la Figura 68 se puede observar una clara concordancia en la tendencia tras la comparación de curvas representativas del comportamiento de la conductividad iónica durante el tratamiento de neutralización por medio de dos sistemas distintos, por un lado, Python-PASCO y por otro, la medición registrada por el electrodo Sensorex.

Temperatura del sistema: se trabajó a temperatura ambiente, en condiciones de laboratorio, la cual inicialmente fluctuó en un rango entre 21 y 24°C y se registraron las variaciones a lo largo del proceso de neutralización para ambas soluciones con el fin de comparar su evolución.

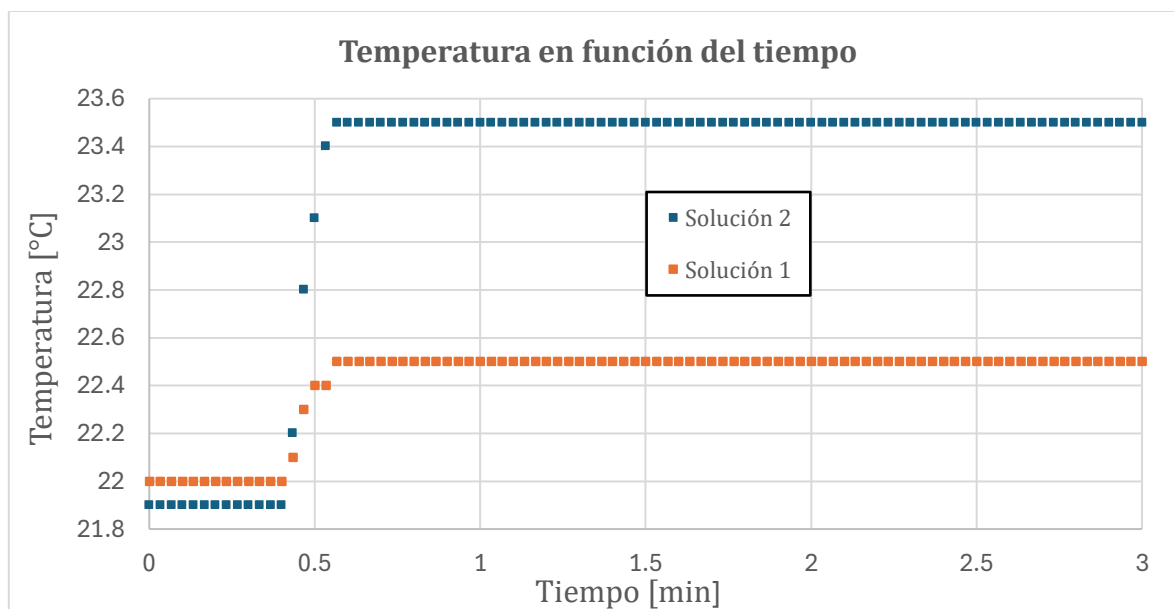


Figura 49. Gráfico comparativo de la evolución de la temperatura para ambas soluciones durante la neutralización en función del tiempo

El gráfico de la Figura 49 muestra la evolución de la temperatura durante el proceso de neutralización para ambas soluciones ácidas tratadas con lechada de cal. Se observa que en ambos casos se produjo un aumento de la temperatura producto del carácter exotérmico de las



reacciones de neutralización. No obstante, este efecto fue marcadamente más pronunciado en la solución 2, donde la temperatura se incrementó desde 21.9°C hasta 23.5°C en un tiempo de 35 s tras añadir el reactivo neutralizante en la solución. En contraste, en la solución 1, el ascenso térmico fue menor, con un aumento de solo 0.5°C, alcanzando un máximo de 22.5°C.

La mayor liberación de calor en la solución 2 se justifica por la mayor complejidad del sistema químico involucrado. Como se comentó anteriormente, durante la neutralización, no solo se produjo la reacción ácido – base entre el H_2SO_4 y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sino también procesos adicionales como la hidrólisis del ion férrico, la formación de hidróxido férrico y la precipitación de yeso, las cuales son reacciones que contribuyeron a una mayor generación de calor. Por el contrario, la solución 1, presentó una cinética mucho más rápida y menos compleja, resultando en una menor cantidad de calor liberado y, por tanto, en un incremento de temperatura más atenuado.

Potencial redox: Para evaluar el comportamiento redox del sistema durante la neutralización de esta solución ácida, que contiene una alta concentración de ion férrico, se incorporó el análisis de potencial redox como variable de respuesta para comprender los procesos de oxidación – reducción incorporados. Esto permitió inferir el estado de oxidación predominante en el sistema, especialmente del hierro, y su evolución en el tiempo a medida que cambian las condiciones químicas del medio.

Experimentalmente, la evolución del potencial redox durante el proceso de neutralización fue monitoreada mediante un electrodo PASCO de referencia Ag/AgCl, el cual permitió registrar con alta sensibilidad los cambios electroquímicos del sistema a medida que avanzaba la reacción.

Por su parte, la simulación entregó la evolución del potencial redox mediante el indicador “pe” (potencial redox total), definido en PHREEQC como el logaritmo negativo de la actividad de los electrones libres ($-\log a_{e^-}$), el cual representa una propiedad termodinámica global del sistema y agrupa el equilibrio electrónico a todas las especies redox presentes. Esto implica que no está centrado exclusivamente en la reacción redox del hierro, sino que representa un estado redox promedio del sistema, donde se incluye principalmente reacciones relacionadas con el oxígeno disuelto y la auto ionización del agua.

Para convertir este valor a un potencial redox, con el fin de comparar con los datos medidos experimentalmente, se utilizó la relación de Nernst. Cabe destacar que en el presente trabajo se consideró el valor de pe° (valor estándar del potencial redox total) como una constante de ajuste, con el fin de aislar el efecto del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y representar de forma específica su comportamiento electroquímico dentro del sistema. Por lo que la conversión de pe a Eh queda de la siguiente manera:

$$Eh = 2.303 \frac{RT}{F} (pe - pe^\circ) \quad (45)$$

Donde Eh es el potencial redox expresado en voltios, R corresponde a la constante de los gases, T la temperatura en Kelvin, F es la constante de Faraday, pe es el valor entregado por PHREEQC y pe° corresponde a la constante de ajuste que permite aislar el efecto del par redox del hierro.



Dado que las simulaciones en PHREEQC utilizan la escala del electrodo estándar de hidrógeno (EHS), fue necesario convertir las lecturas experimentales desde el sistema Ag/AgCl a EHS, sumando el potencial estándar del electrodo de referencia a la lectura medida. Esta corrección permitió una comparación adecuada entre las curvas de potencial medido y simulado.

En base a estas consideraciones, se analizaron ambas curvas simuladas: una basada en el valor de “pe” entregado directamente por PHREEQC, y otra calculada por medio de su conversión según la relación de Nernst a potencial redox, incluyendo una constante de ajuste con el fin de representar al par redox Fe^{+3}/Fe^{+2} mediante PHREEQC. La comparación del potencial electroquímico de la simulación con los datos experimentales permitió discernir si es el modelo cinético o el de equilibrio el adecuado para describir la formación del precipitado de hierro en las condiciones observadas de laboratorio. La Figura 50 que se presenta a continuación muestra la evolución del “pe” a lo largo del tiempo durante el proceso de neutralización.

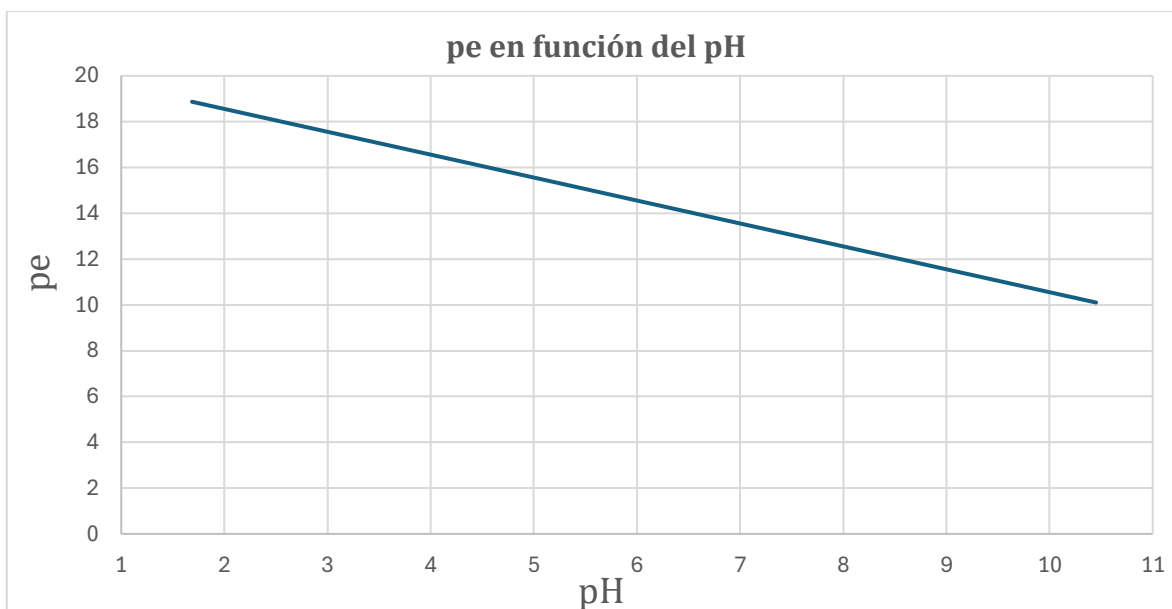


Figura 50. Gráfico indicador del comportamiento del pe en función del tiempo mediante PHREEQC

Se analizó la evolución del “pe” reportado por PHREEQC en función del tiempo. Este valor refleja el estado redox promedio del sistema, ya que considera la actividad electrónica resultante de todas las reacciones redox activas en equilibrio. La evolución del “pe” mostró un comportamiento complejo y altamente representativo de los cambios redox inducidos por la adición de lechada de cal a un sistema ácido y altamente concentrado en hierro y sulfato.

El valor inicial del “pe” se fijó en 4, lo cual no es arbitrario. Este valor permitió introducir una pequeña pero necesaria actividad de electrones en la solución, posibilitando que una fracción traza de ion férrico (Fe^{3+}) se reduzca a ferroso (Fe^{2+}) mediante el equilibrio redox definido en el sistema por medio de la siguiente reacción redox:



En términos geoquímicos, un “pe” de 4 corresponde a un ambiente poco oxidante, pero suficiente para iniciar la especiación redox sin provocar una sobre oxidación artificial del sistema. Esta condición inicial es crítica en medios ácidos ricos en ion férrico, ya que un sistema con pe excesivamente alto eliminaría la posibilidad de presencia alguna de ferroso en solución.

En el gráfico se puede apreciar que a medida que se inició la neutralización con la adición de la lechada de cal, el pH comenzó a aumentar, lo que tuvo un efecto directo sobre el equilibrio redox. Este aumento de pH favoreció la precipitación del Fe^{3+} como $Fe(OH)_3$, lo que disminuye su concentración libre en solución. Esto, en presencia de condiciones oxidantes hace que el sistema requiera un mayor potencial redox (mayor pe) para mantener el equilibrio. De esta manera se explica el rápido ascenso del “pe” hasta valores cercanos a 19, lo cual indicó un medio fuertemente oxidante, en el que los electrones libres son prácticamente inexistentes. Este valor alto de pe también coincide con la etapa donde ocurre la precipitación simultánea del yeso y del hidróxido férrico, procesos que limpian la solución de cationes y aniones, alterando significativamente la química del proceso.

Posteriormente, una vez que el sistema alcanzó un pH alcalino y gran parte del Fe^{3+} fue removido como fase sólida, el sistema entró en una etapa de estabilización. En este punto, el valor de pe comenzó a descender gradualmente hasta estabilizarse en torno a 10, lo cual indica que el sistema se ha desplazado hacia un estado redox menos exigente. Este descenso puede explicarse por la disminución en la concentración de especies redox activas (principalmente Fe^{3+} y H^+), la precipitación completa de fases oxidantes, y la relativa estabilización del medio.

Para el progreso del potencial redox, se evaluaron dos enfoques para modelar la formación de hidróxido férrico, uno basado en un modelo cinético y otro asumiendo el equilibrio químico. La siguiente Figura 51 muestra la evolución temporal del potencial redox a partir tanto de mediciones experimentales como de la simulación geoquímica realizada en PHREEQC siguiendo el modelo cinético de la formación del precipitado de hidróxido férrico.

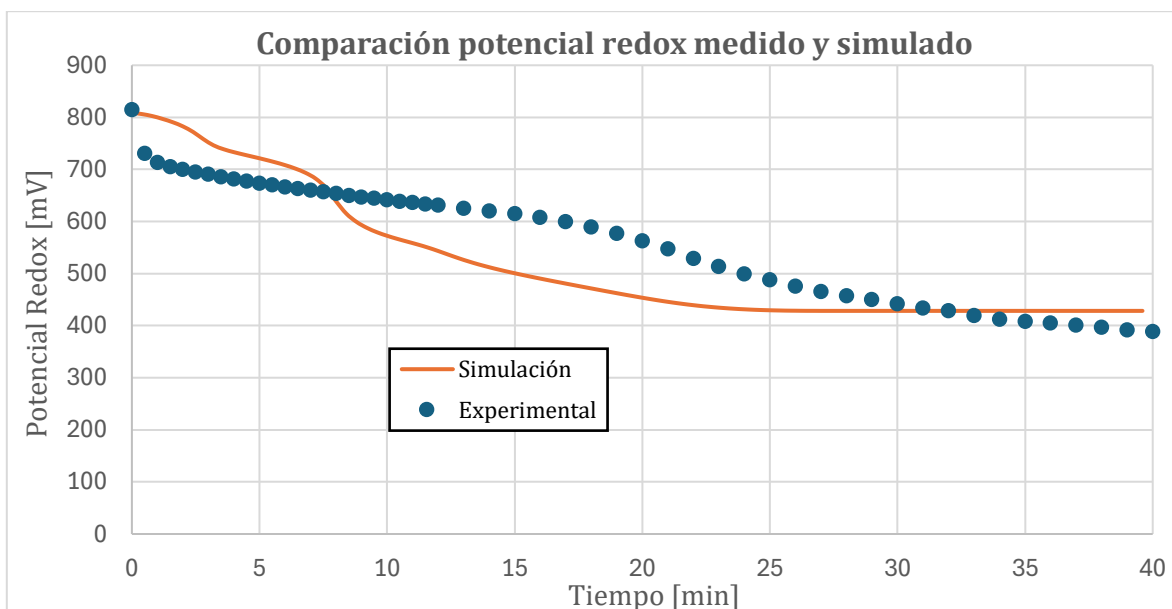


Figura 51. Gráfico comparativo de la evolución del potencial redox medido experimentalmente y simulado por medio de PHREEQC siguiendo el modelo cinético de formación de hidróxido férrico

En este gráfico comparativo se observó una clara tendencia de descenso progresivo del potencial redox a lo largo del tiempo, tanto para la curva obtenida experimentalmente, mediante el electrodo PASCO, como para la simulada en PHREEQC a partir del “pe”, convertido a Eh mediante la ecuación de Nernst e incluyendo una constante de ajuste para representar al par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Ambas curvas presentaron un comportamiento muy similar, con valores cercanos y una tendencia descendente coherente desde valores de potencial redox en torno a 800 mV hasta aproximadamente 400 mV. Este descenso progresivo se explica principalmente por la disminución del Fe^{3+} en solución a medida que precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lo que reduce la capacidad oxidante del sistema.

El aumento del pH por la adición de lechada de cal también contribuyó a esta disminución, ya que desplaza el equilibrio hacia condiciones menos oxidantes, tal como lo predice la ecuación de Nernst para el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Adicionalmente, la formación de yeso contribuyó al descenso general al disminuir la concentración total de especies en solución.

Al comparar los resultados simulados con los datos experimentales del potencial redox, se observó que el modelo cinético logró reproducir con buena precisión la evolución general del sistema, ajustándose adecuadamente a la tendencia descendente registrada durante el proceso de neutralización. Sin embargo, se identificaron ciertas diferencias entre ambas curvas que se explican por la presencia de múltiples pares redox activos en solución, además del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que fue el principal considerado en el modelo desarrollado mediante PHREEQC.



Dentro de los pares redox no modelados explícitamente, destacó el sistema oxígeno disuelto/agua cuyo potencial redox es elevado y tiene una influencia significativa en medios ácidos. Asimismo, procesos asociados a la auto ionización del agua también influyeron de manera indirecta sobre el potencial redox, modificando los equilibrios ácido-base que intervienen en la dinámica global del sistema.

Mientras que, por otro lado, el modelo en equilibrio mostró una respuesta menos realista y alejada de los valores observados como se puede observar en la Figura 66. Esto confirma que la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fue un proceso controlado cinéticamente en las condiciones experimentales trabajadas bajo el siguiente modelo:

$$\text{Velocidad de formación } \text{Fe}(\text{OH})_3 = p \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left(\frac{m}{m_0}\right)^{0.67} (1 - \text{SR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}) \quad (47)$$

Diagrama de Pourbaix: Con el objetivo de interpretar el comportamiento redox del sistema durante el proceso de tratamiento de neutralización, se elaboró un diagrama de Pourbaix que representa la relación entre el pH y el potencial redox. Este tipo de representación permitió identificar las condiciones termodinámicas bajo las cuales se estabilizan las distintas especies químicas involucradas, tanto en estado disuelto como en forma sólida. Es particularmente útil para sistemas que contienen metales, ya que permite predecir las fases predominantes y su evolución en función de los cambios de acidez y del potencial oxidación-reducción en base a las mediciones obtenidas experimentalmente de pH y potencial redox. Esto permitió visualizar como cambia la estabilidad de las especies férricas a medida que se modifica el medio químico.

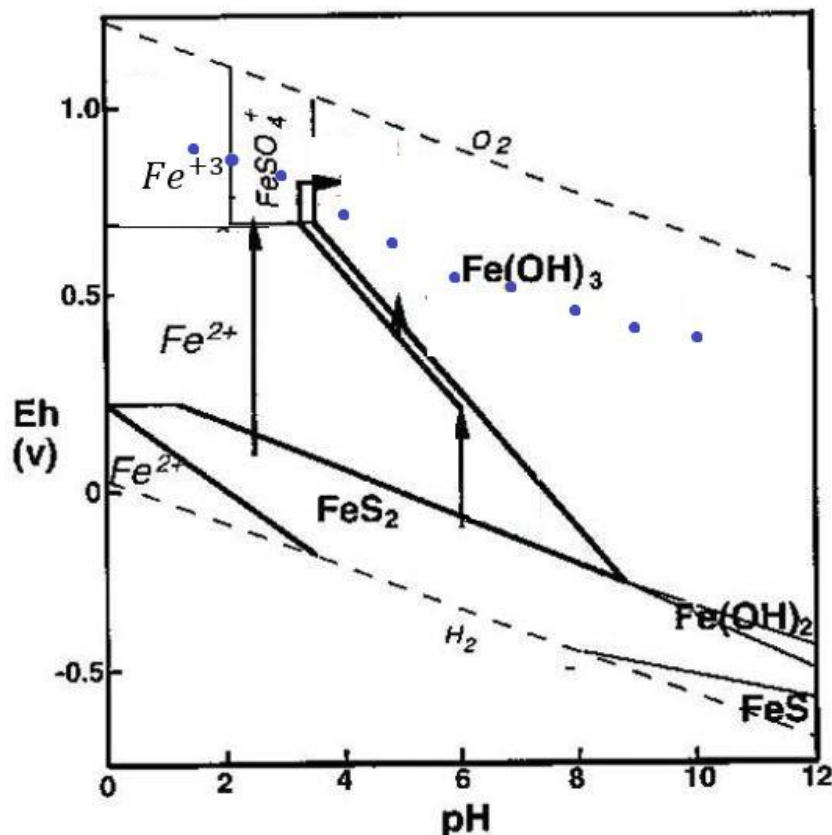


Figura 52. Identificación de las fases predominantes según condiciones termodinámicas de trabajo, siguiendo mediciones experimentales de pH y Eh en diagrama de Pourbaix Fe-S.

El diagrama de Pourbaix mostrado corresponde al sistema Fe-S, e incluye tanto especies disueltas como fases sólidas. En la región superior izquierda (alto Eh y bajo pH), se observa la zona de estabilidad del Fe^{3+} y del complejo FeSO_4^+ , característicos de medios altamente oxidantes y ácidos. A medida que el pH aumenta, se forma Fe(OH)_3 , representando la precipitación del hierro como hidróxido férrico insoluble. En condiciones más reductoras predominan especies como Fe^{2+} , FeS , FeS_2 y Fe(OH)_2 .

Sobre este diagrama se han superpuesto puntos azules que corresponden a las mediciones experimentales de Eh y pH obtenidas durante el tratamiento de neutralización. Estos puntos evidenciaron una clara tendencia descendente del Eh conforme aumenta el pH, lo cual indica una progresiva reducción del sistema a medida que se neutraliza la acidez. Inicialmente, las condiciones se situaron en la región de estabilidad del $\text{Fe}^{3+}/\text{FeSO}_4^+$, lo que concuerda con el sulfato férrico adicionado para la preparación de esta solución ácida. Luego, conforme avanzó la neutralización, los puntos atravesaron la zona de formación de Fe(OH)_3 , reflejando la precipitación progresiva del hierro como sólido amorfo, lo que contribuye a la remoción de metales del medio.

Este comportamiento confirma la efectividad del tratamiento alcalino, ya que no solo redujo la acidez, sino que también promovió la estabilización de especies metálicas en fases sólidas.

5.3.2. Análisis químicos

5.3.2.1. Análisis químico del líquido, concentración de iones de hierro:

Se presentan los resultados obtenidos del análisis químico mediante espectroscopía de absorción atómica del líquido durante el proceso de neutralización de 5 L de solución ácida. Fue necesario trabajar con un mayor volumen al habitual (1L), debido a que durante el experimento se extrajeron múltiples alícuotas para análisis químico en distintos momentos del proceso, abarcando un amplio rango de pH. Esta estrategia permitió realizar las mediciones sin alterar significativamente el volumen total de reacción, asegurando que las condiciones químicas del sistema (como concentración de reactivos y equilibrio entre fases) se mantuvieran constantes y representativas a lo largo del experimento.

El objetivo fue cuantificar la concentración de los iones de Fe y Ca disueltos en solución, a fin de evaluar su evolución y comportamiento geoquímico durante la reacción. A continuación, se enseña la comparación con los resultados obtenidos para el ion férrico en la Figura 53.

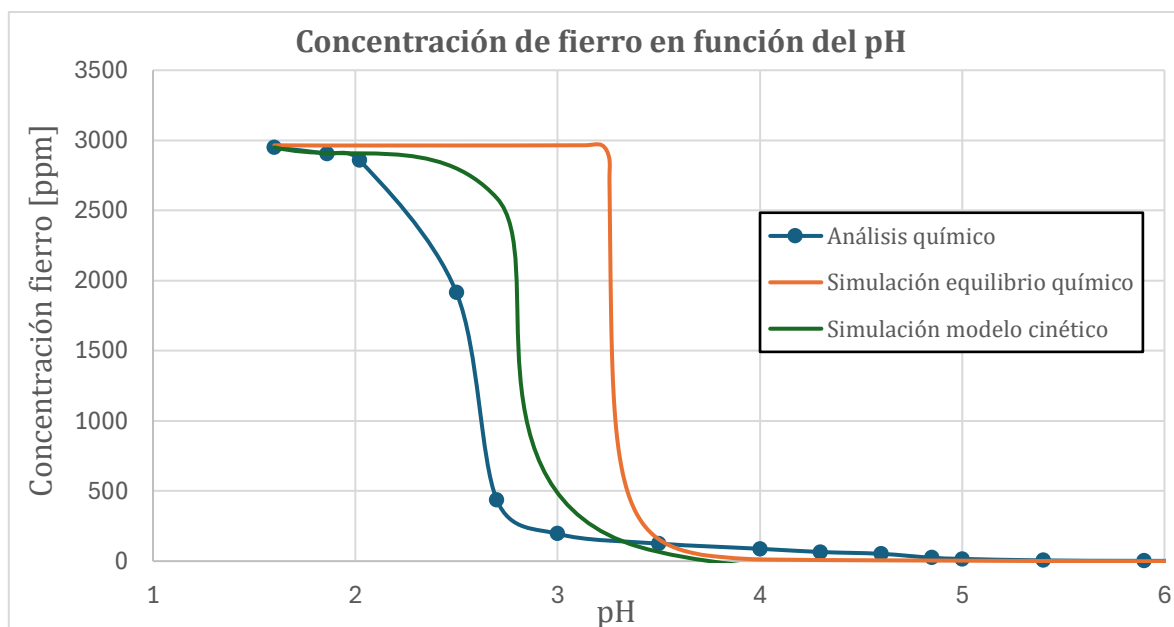


Figura 53. Gráfico comparativo de la evolución de los iones de Fe^{3+} en función del pH durante la neutralización

En el gráfico se analiza la evolución de la concentración de ion férrico en función del pH. Las curvas muestran una tendencia decreciente coherente, evidenciando una buena concordancia general entre el comportamiento medido y el simulado.

Técnicamente, se observa que a medida que el pH aumenta, la concentración de Fe^{3+} en solución disminuyó progresivamente como consecuencia de su precipitación en forma de hidróxido



férrico. En las curvas, se identifica un punto crítico en torno a pH 3.5, donde prácticamente todo el hierro fue removido de la solución, lo que confirma que la neutralización efectiva del ion férrico ocurre en ese rango.

Sin embargo, se distinguen ciertas diferencias importantes en la forma del descenso. La simulación por medio del equilibrio químico predijo que la precipitación del Fe^{3+} ocurre de manera abrupta y casi instantánea una vez alcanzado un pH superior a 3, mientras que los datos experimentales muestran que el proceso de remoción comenzó de forma más gradual desde valores de pH más bajos. Esto sugiere un inicio de nucleación y formación de fases sólidas antes de alcanzarse la sobresaturación teórica prevista por el modelo de equilibrio.

Estas discrepancias pueden deberse a fenómenos cinéticos no completamente representados en la simulación de equilibrio, la cual asume que el sistema alcanza condiciones termodinámicas estables en cada etapa. En contraste, durante la experimentación, las muestras líquidas fueron extraídas sin permitir tiempos de espera suficientes para alcanzar dicho equilibrio, lo que genera una mayor dispersión y un perfil de decaimiento más suave en la concentración del hierro.

Además, la presencia de nucleación heterogénea pudo haber favorecido la formación de precipitados a pH más bajos de lo esperado. En este sentido, partículas finas en suspensión, como residuos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no completamente disueltos, o imperfecciones en la superficie del reactor, pudieron haber actuado como centros de nucleación, facilitando la precipitación precoz del $\text{Fe}(\text{OH})_3$. En particular, se considera que la propia cal añadida al sistema funcionó como núcleo semilla, promoviendo la nucleación y crecimiento de cristales de hidróxido férrico.

Frente a estas observaciones, se ajustó el modelo implementado en PHREEQC reemplazando la representación de equilibrio químico por un enfoque cinético específico para la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ver la ecuación (47)). Este modelo cinético permitió simular de forma más realista la evolución de la concentración de hierro en el sistema, capturando mejor la progresividad del proceso de precipitación y reduciendo el desfase con los datos experimentales.

La curva verde, correspondiente a esta simulación cinética, mostró un ajuste intermedio entre la simulación en equilibrio y el análisis químico, corroborando que la incorporación de procesos cinéticos mejora la capacidad predictiva del modelo frente a sistemas reales no idealmente equilibrados. Mediante esta aproximación, se demuestra que, en sistemas dinámicos como los estudiados, es fundamental considerar la cinética de precipitación para representar adecuadamente el comportamiento geoquímico del hierro.

5.3.2.2. Análisis químico del líquido, concentración de iones de calcio:

A continuación, en la Figura 54 se presentan los resultados de la medición de la concentración de los iones calcio por medio del análisis químico del líquido filtrado tras la neutralización de 5 L de solución mediante el método de espectroscopía de absorción atómica. Se compara con la simulación realizada en PHREEQC, en función de la evolución del pH.

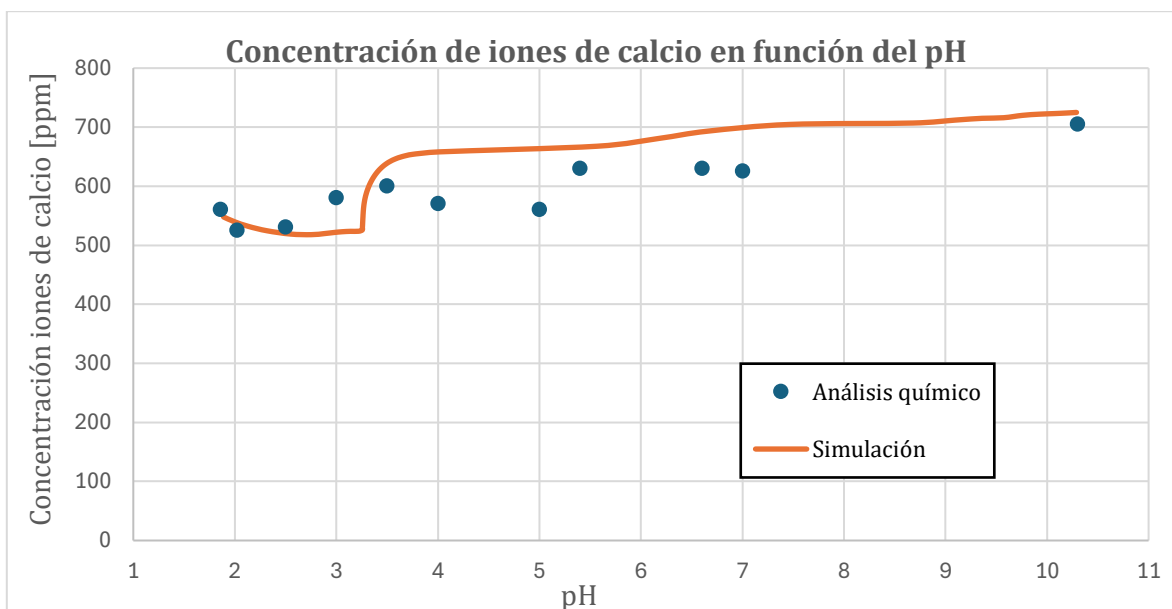


Figura 54. Gráfico comparativo de la evolución de los iones de calcio en función del pH durante la neutralización

Esta solución ácida comenzó sin la presencia de iones calcio antes del inicio del tratamiento. El gráfico indica que a medida que progresó la neutralización y se incrementó el pH, ambas curvas mostraron un aumento considerable en la concentración de Ca^{2+} , aunque con diferencias en su comportamiento. Mientras que la simulación predijo una subida continua y suave del calcio disuelto, el análisis químico experimental mostró una evolución más irregular, con pequeños altibajos que podrían atribuirse a variaciones locales en la formación de precipitados o a la heterogeneidad del sistema. No obstante, ambos enfoques coincidieron en reflejar una tendencia general creciente de calcio en solución a lo largo del proceso.

Este comportamiento se explica porque la lechada de cal ($Ca(OH)_2$) se disocia en iones Ca^{2+} y OH^- , y si bien parte del calcio reacciona con el sulfato presente para formar yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), otra fracción permanece disuelta. El gráfico muestra justamente esa concentración de calcio libre en solución, descontando lo precipitado como yeso.

Finalmente, la comparación cuantitativa indicó un excelente ajuste entre ambas curvas, con una diferencia final en la concentración de solo un 2.84%, lo que validó la confiabilidad de la simulación para representar el comportamiento del calcio durante la neutralización.

5.3.2.3. Análisis químico del sólido mediante balance estequiométrico

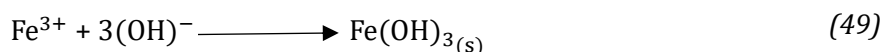
A continuación, se presentan los resultados obtenidos del análisis químico del sólido formado durante el proceso de neutralización de 1 L de esta solución ácida sintética. Este estudio busca cuantificar y describir las especies precipitadas como producto de las reacciones entre los componentes disueltos (principalmente iones SO_4^{2-} , Fe^{3+}) y el agente neutralizante.



Como etapa preliminar, se realizó un balance estequiométrico ajustado a un volumen de 1 L de solución, a partir de las cantidades de reactivos agregados experimentalmente. Para ello, se determinaron las masas teóricas correspondientes de cada compuesto precipitado, considerando las proporciones molares derivadas de las reacciones químicas fundamentales involucradas. La primera reacción considerada corresponde a la formación de sulfato de calcio dihidratado, precipitado conocido comúnmente como yeso:



Por otra parte, el ion férrico reacciona con los iones hidroxilo liberados durante la disolución de la lechada de cal, generando hidróxido férrico (anhidro) como fase sólida dominante del hierro:



Según el análisis estequiométrico realizado a partir del balance de masa (ver desde Tabla 13 hasta Tabla 19) los resultados del sólido se presentan a continuación en la Tabla 11. Este procedimiento permitió estimar las cantidades teóricas de precipitados formados.

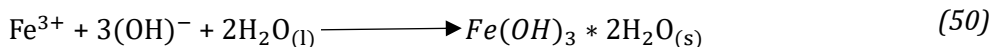
Tabla 11. Tabla comparativa de la composición relativa en masa de los principales componentes identificados en el precipitado sólido, considerando el yeso en su fase dihidratada y tetrahidratada

Componente identificado	Fórmula química	Lectura análisis químico (% p/p)	Balance de masa (% p/p) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	Balance de masa (% p/p) ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$)
Calcio	Ca	14.85	16.28	14.79
Fierro	Fe	12.98	15.70	14.26
Sulfato	SO_4^{2-}	-	39.03	35.44
Hidróxidos	OH^-	-	14.35	13.03
Agua	H_2O	-	14.64	22.48
Total	-	27.83	100.00	100.00

La tabla comparativa entre el balance de masa y el análisis químico del precipitado permite observar que, si bien existen pequeñas diferencias en los valores reportados, las proporciones generales entre los elementos presentes se mantienen consistentes. Los primeros datos que se discuten a continuación corresponden al supuesto de la formación del hidróxido férrico anhidro. Para el caso del calcio, el balance calculado indicó una desviación del 9.6%, lo que puede considerarse aceptable dentro del margen de error experimental y de los supuestos simplificadores del modelo. Pero en el caso del hierro, se apreció una desviación más significativa de alrededor del 20.9%.

Sin embargo, al revisar la coherencia de los datos y buscar una mejor correspondencia entre el balance y la medición, se encontró que, al considerar la formación del hidróxido férrico dihidratado, las desviaciones se redujeron considerablemente. Esta interpretación es

especialmente relevante para sistemas con un elevado contenido de humedad, donde se pueden generarse fases con hidrataciones intermedias.



Esta fase menos común, aunque no fue identificada directamente en el análisis experimental, se comportó de forma más coherente desde el punto de vista del balance de masa. Al considerarla, la desviación entre los porcentajes calculados y medidos se redujo a solo un 0.4% para el calcio y un 9.9% para el hierro, lo que sugiere que una fase hidratada con mayor contenido de agua podría haber formado parte del precipitado, o bien, que los sólidos obtenidos retuvieron agua en su estructura de forma no estequiométrica.

En la Tabla 11 también se puede apreciar esta formación de la fase hidróxido férrico dihidratado, la cual representó un ajuste significativamente mejorado en las proporciones del precipitado formado, tanto para el calcio como para el hierro. Este modelo redujo las desviaciones observadas inicialmente, logrando una mayor concordancia entre el balance estequiométrico y el análisis químico experimental. Sin embargo, además del mejor ajuste en los elementos principales, también se observaron cambios importantes en la composición global del precipitado.

En particular, el contenido de sulfato disminuyó en torno a un 3.6% al considerar esta fase con mayor hidratación, lo cual es coherente con una estructura cristalina que incorpora más moléculas de agua por unidad de masa. Asimismo, el contenido de grupos hidroxilo disminuyó en torno a un 1.3%. Por otro lado, el incremento en el contenido de agua es notorio, pasó de un valor estimado en 14.6% en el modelo anterior sin considerar moléculas de agua a un 22.5% al incorporar la fase hidratada. Estos resultados sugieren que, aunque no se haya identificado directamente, la presencia de una fase hidratada con mayor retención de agua pudo explicar mejor las observaciones experimentales, ofreciendo una interpretación más precisa del sistema.

Por otro lado, en la simulación realizada mediante PHREEQC, se obtuvieron los resultados correspondientes a la formación de precipitados sólidos durante el proceso de neutralización. Cabe destacar que este software permitió modelar solo la fase sólida de hidróxido férrico anhidro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) porque es la forma termodinámicamente más estable y comúnmente incluida en sus bases de datos estándar. En cambio, fases hidratadas no están incluidas por defecto debido a que por su naturaleza presentan una alta variabilidad estructural, por ello, PHREEQC no modela explícitamente su precipitación a menos que se cree esta fase personalizada con datos termodinámicos específicos.

La cantidad precipitada de cada fase se presenta a continuación en la Figura 55 en función del tiempo, permitiendo caracterizar cuantitativamente la evolución del sistema geoquímico y su aproximación al equilibrio

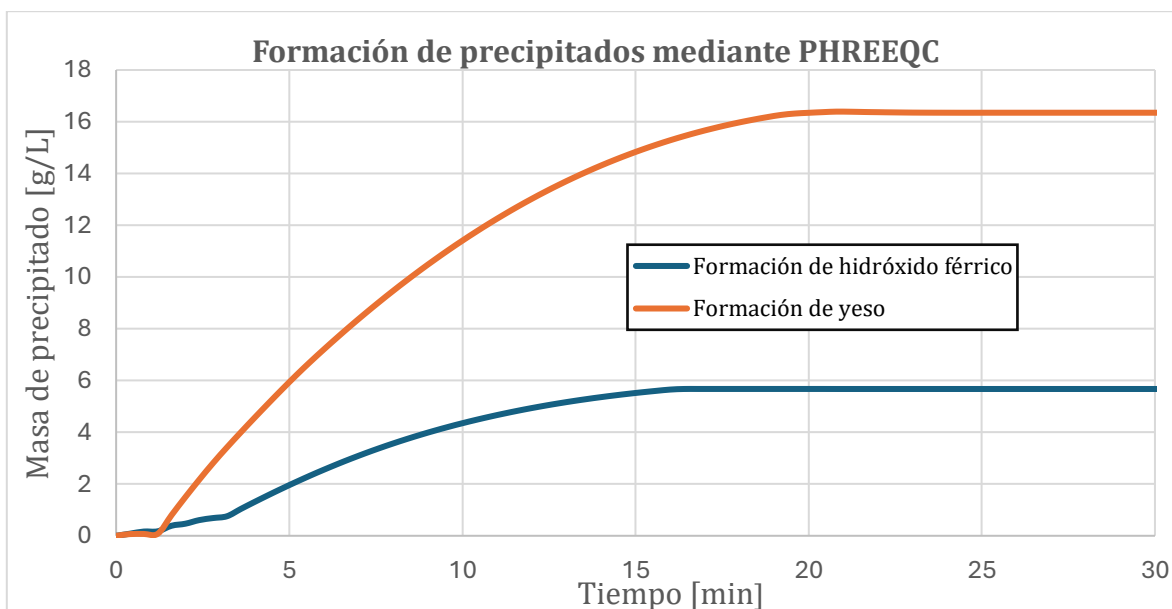


Figura 55. Gráfico cuantitativo representativo de la formación de precipitados de hidróxido férrico y yeso en función del tiempo según simulación en PHREEQC

En el gráfico se observa que el hidróxido férrico (anhidro) alcanzó su equilibrio más rápidamente que el yeso, evidenciando que su precipitación ocurre en las primeras etapas de la reacción. Este comportamiento está directamente relacionado con el incremento de pH sobre 3.5, umbral a partir del cual el ion férrico tiende a precipitar en su totalidad, como se observó en la Figura 53. El equilibrio se logra con una masa total acumulada de 5.67 g.

Por otro lado, el yeso si bien se comenzó a formar en los primeros minutos de reacción, presentó una cinética más lenta y alcanzó el equilibrio en un tiempo considerablemente mayor. Este retraso se asocia a los fenómenos geoquímicos previamente analizados, como la redisolución parcial de fases y la competencia de iones en solución, lo cual influye en su sobresaturación. Finalmente, se alcanzó una masa acumulada de 16.35 g de yeso, reflejando su formación sostenida y la influencia de los procesos de intercambio iónico y precipitación progresiva. Este comportamiento diferencial en ambos sólidos demuestra la importancia de considerar cinéticas específicas para cada fase en el modelado del sistema.

Al analizar cuantitativamente los resultados obtenidos de la simulación en PHREEQC, se puede calcular la razón entre las masas generadas de precipitados, dando una razón yeso/hidróxido férrico de 2.88. Este valor puede ser contrastado con la razón obtenida a partir del balance estequiométrico, en donde la razón calculada entre la masa del yeso formado y el hidróxido férrico anhidro es de 2.33 (ver Tabla 14 y Tabla 15).

La diferencia relativa entre ambas razones fue del 19.09%, lo que indica una concordancia moderada entre los resultados del modelo geoquímico simulado y los datos experimentales obtenidos mediante análisis químico y balance de masas. Esta discrepancia sugiere que, si bien el modelo reproduce parcialmente la tendencia general del sistema, esta podría reducirse al



simular la precipitación del hidróxido férrico dihidratado, fase para la cual existen limitaciones en su representación termodinámica. La incorporación explícita de esta fase en el modelo de PHREEQC permitiría mejorar la precisión predictiva del modelo respecto al comportamiento del hierro en medios ácidos durante procesos de neutralización.

5.3.3. Optimización de parámetros de modelos cinéticos mediante PEST

La optimización de los parámetros correspondientes a los modelos cinéticos de disolución de portlandita y formación del precipitado de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) se llevó a cabo mediante el *software* PEST, una herramienta especializada para el ajuste automatizado de modelos numéricos mediante técnicas de minimización de errores entre datos simulados y experimentales.

El modelo cinético utilizado para representar la disolución de la portlandita correspondió al previamente ajustado en la solución 1, véase (43), donde ya fueron determinados los parámetros a y b , que reflejan la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de Ca^{2+} y H^+ , respectivamente. Para esta segunda etapa de la simulación, se decidió mantener fijos dichos coeficientes, utilizando los valores ya validados, y realizar exclusivamente la optimización de la constante cinética k , encargada de controlar la magnitud global de la velocidad de disolución. Esta decisión permitió mantener la coherencia fisicoquímica del sistema sin sobre ajustar los parámetros.

De forma paralela, se incluyó el mismo modelo cinético simplificado para la formación de yeso, utilizando la expresión respecto a la razón de sobresaturación del yeso comentado anteriormente en la solución 1, véase (44). Este modelo se basa en la suposición de que la velocidad de precipitación es proporcional al grado de alejamiento del equilibrio, lo que permite captar adecuadamente la cinética de este proceso bajo condiciones de neutralización progresiva. Modelo para el cual se busca optimizar su constante cinética de ajuste, z .

La optimización de los parámetros cinéticos k y z se realizó con base en la curva de conductividad iónica registrada experimentalmente mediante el electrodo Sensorex, un sensor robusto de uso industrial que entrega mediciones continuas y confiables a lo largo de todo el proceso. Esta variable de respuesta se prefirió para el ajuste debido a que refleja de forma directa la evolución de especies cargadas en solución, lo que permite identificar con claridad tanto procesos de disolución como de precipitación.

En contraste, el pH, si bien fue una variable de respuesta relevante para caracterizar el inicio y el fin del proceso, presentó cambios muy rápidos y pronunciados en los primeros instantes de la reacción, lo que dificultó su uso como criterio robusto para calibraciones cinéticas.

Asimismo, el potencial redox total ("pe") calculado en PHREEQC representó el estado promedio de todos los equilibrios redox en la solución y no se enfocó exclusivamente en el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, lo que puede dificultar su interpretación específica para procesos de oxidación – reducción del hierro. Además, para la medición experimental del potencial redox se utilizó un electrodo PASCO con referencia Ag/AgCl, lo que requirió una conversión a la escala del electrodo estándar

de hidrógeno (EHS) para comparar con la simulación. Este proceso pudo introducir errores de conversión. A esto se suma que la adquisición de datos del electrodo PASCO fue manual debido a problemas en la exportación automática desde SPARKvue, lo que limita la resolución temporal de la medición y la hace menos confiable para ajustes cinéticos precisos.

Es por estas razones que la conductividad iónica fue la variable de respuesta seleccionada para guiar la calibración de los modelos mediante PEST. A continuación, en la Figura 56 se presenta el ajuste obtenido tras la calibración de las constantes cinéticas en el modelo de la simulación desarrollada en PHREEQC para la neutralización de 1 L de solución ácida mediante la adición de la lechada de cal:

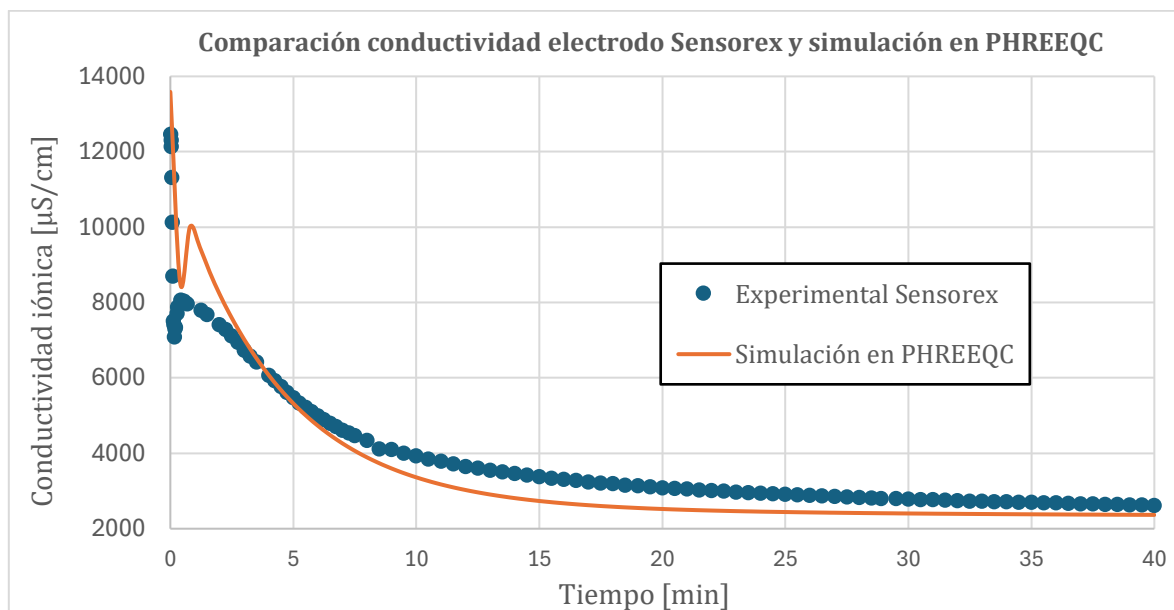


Figura 56. Gráfico comparativo de la medición de conductividad iónica con electrodo Sensorex y simulación mediante PHREEQC tras realizar calibración para la neutralización de 1 L de solución ácida

El gráfico muestra que la simulación reprodujo adecuadamente la tendencia general del comportamiento del sistema tras realizar la calibración de los parámetros cinéticos mediante PEST. Se ajustó bastante bien a la evolución de la conductividad iónica registrada por el electrodo Sensorex durante el proceso de neutralización de 1 L de esta segunda solución ácida.

Desde el inicio, ambas curvas evidenciaron un descenso rápido de la conductividad iónica tras añadir la lechada de cal al sistema. Este descenso se debió a la rápida precipitación del yeso, debido a que la sobresaturación es alta al inicio, y es un precipitado de baja solubilidad.

La curva azul, correspondiente a la medición experimental, presentó una caída más pronunciada que la curva simulada. Esto se justifica, al considerar que, como se evidenció en el gráfico de concentración de Fe^{3+} vs pH (ver la Figura 53), la precipitación del ion férrico comenzó a valores de pH más bajos en el experimento que en la simulación. Este comportamiento sugiere una cinética de nucleación heterogénea o fenómenos de

sobresaturación local que no fueron completamente considerados en el modelo, el cual asumía condiciones de equilibrio químico para la formación del precipitado.

Posteriormente, ambas curvas mostraron un repunte transitorio. Este fenómeno puede explicarse por la hidrólisis del ion férrico, que genera protones (H^+), y por la redisolución parcial de una fracción del yeso, lo cual liberó iones nuevamente al medio. Finalmente, ambas curvas presentaron una tendencia descendente sostenida a medida que el sistema se estabilizó. Esta disminución reflejó la continua remoción de especies iónicas por la formación de fases sólidas y neutralización del medio. Tras alcanzar el equilibrio químico, se observaron valores muy próximos de conductividad entre ambas curvas, indicando una desviación menor al 10%, al igual que en la medición inicial, donde si bien en los primeros instantes se apreció una diferencia entre ambas curvas, que se atribuye a efectos instrumentales como la sensibilidad del electrodo o diferencias de la concentración iónica inicial del sistema debido a errores experimentales, se logró validar la capacidad predictiva del modelo cinético calibrado en PHREEQC para describir con precisión la dinámica del sistema.

Esta validación se vio respaldada por un alto coeficiente de correlación del 96.6% (ver la Figura 57) calculado por medio de PEST, el cual indicó un muy buen ajuste entre la simulación y las mediciones experimentales registradas.

Correlation Coefficient ----->

Correlation coefficient = 0.96566

Figura 57. Coeficiente de correlación calculado mediante software PEST para datos de conductividad iónica medidos experimentalmente mediante electrodo Sensorex y simulación en PHREEQC

Además, se presentan en la Figura 58 los valores de los parámetros optimizados por medio de PEST para los modelos cinéticos de disolución de la portlandita y de la formación del yeso.

OPTIMISATION RESULTS

Parameters ----->

Parameter	Estimated value	95% percent confidence limits	
		lower limit	upper limit
k	0.344388	0.299509	0.389267
z	4.871204E-05	4.140412E-05	5.601996E-05

Figura 58. Resultados optimización de parámetros de los modelos cinéticos mediante PEST

Se puede apreciar que, para el caso del modelo de disolución de la portlandita, el parámetro optimizado de la constante de velocidad fue de $k=0.34 \pm 0.04$, valor que representa una cinética moderada para la liberación de iones de calcio y el consumo de protones en solución. El reducido margen de incertidumbre (± 0.04) indicó que el ajuste fue estadísticamente confiable



y que el modelo logró capturar adecuadamente la influencia de la disolución alcalina sobre el sistema, incluso en presencia de una química bastante más compleja.

Por otro lado, el parámetro correspondiente al modelo cinético simplificado de la formación del yeso fue optimizado con un valor de $z=4.9 \times 10^{-5} \pm 0.7 \times 10^{-5}$. Este resultado indicó una cinética lenta y controlada para la precipitación de yeso, coherente con el comportamiento observado en soluciones con alta carga iónica donde la nucleación y el crecimiento de cristales pueden verse limitados por factores como la competencia de iones o la inhibición por otras especies presentes. Además, el intervalo de confianza relativamente estrecho ($\pm 0.7 \times 10^{-5}$) confirmó que estuvo bien definido por los datos experimentales, permitiendo su uso como parámetro representativo para simulaciones futuras en sistemas geoquímicos similares.

Este valor obtenido representó una constante de ajuste general para todo el proceso de precipitación, es decir, aunque el arranque de la formación del yeso fue rápido, el parámetro z reflejó también lo que ocurre después de ese inicio súbito, donde el sistema se va estabilizando y la precipitación se vuelve más controlada o limitada.

En la Figura 65 se aprecia un gráfico comparativo del comportamiento del pH durante el tratamiento de neutralización por medio del electrodo PASCO y la simulación en PHREEQC tras calibrar los parámetros cinéticos por medio de la conductividad iónica. Se observó que la tendencia general de ambas curvas es bastante similar, reproduciéndose adecuadamente la simulación respecto de lo medido experimentalmente. Se puede ver un leve retardo de 1 o 2 minutos de la curva simulada para presentar la transición brusca, pero tuvo que ver netamente con un tema de aproximación respecto al pH, debido a que fue calibrado por medio de la conductividad iónica del sistema, por lo que resulta complejo añadir una mayor precisión al modelo.

Cabe destacar que, en conjunto, estos valores optimizados reflejaron la capacidad del modelo ajustado no solo para simular correctamente el comportamiento del sistema, sino también para ofrecer parámetros cinéticos robustos que pueden ser utilizados como base de este prototipo de sensor virtual en futuras aplicaciones más complejas en procesos de tratamiento de aguas ácidas.

5.3.4. Validación del sensor virtual

La validación del modelo desarrollado mediante PHREEQC es una etapa crítica en su desarrollo, ya que permitió determinar si este fue capaz de reproducir adecuadamente las condiciones experimentales bajo escenarios distintos a aquellos utilizados durante su calibración. En este caso, el objetivo de la validación fue evaluar la robustez y generalización del modelo cinético desarrollado para describir el proceso de neutralización de soluciones ácidas.

Para ello, se diseñó un nuevo experimento modificando un parámetro clave del sistema, la concentración de lechada de cal, que se redujo desde un 10% p/p (empleada durante la etapa de calibración) a un 5%, con el fin de observar si el modelo siguió siendo representativo bajo condiciones menos concentradas del agente neutralizante. A pesar de este cambio, se

mantuvieron los mismos parámetros cinéticos optimizados previamente con PEST, lo que permite poner a prueba directamente su capacidad predictiva.

El modelo, al haber mostrado altos coeficientes de correlación y bajos errores cuadráticos medios durante su calibración, fue considerado válido. En consecuencia, los resultados que se presentan a continuación en la Figura 59 tienen como propósito evaluar si esta validez se sostiene ante un nuevo experimento, observando la evolución de variables de respuesta como la conductividad iónica, el potencial redox y el pH, comparando la simulación con los datos medidos experimentalmente. Esto permitió establecer si los parámetros obtenidos tienen capacidad de extrapolación frente a nuevas condiciones de operación.

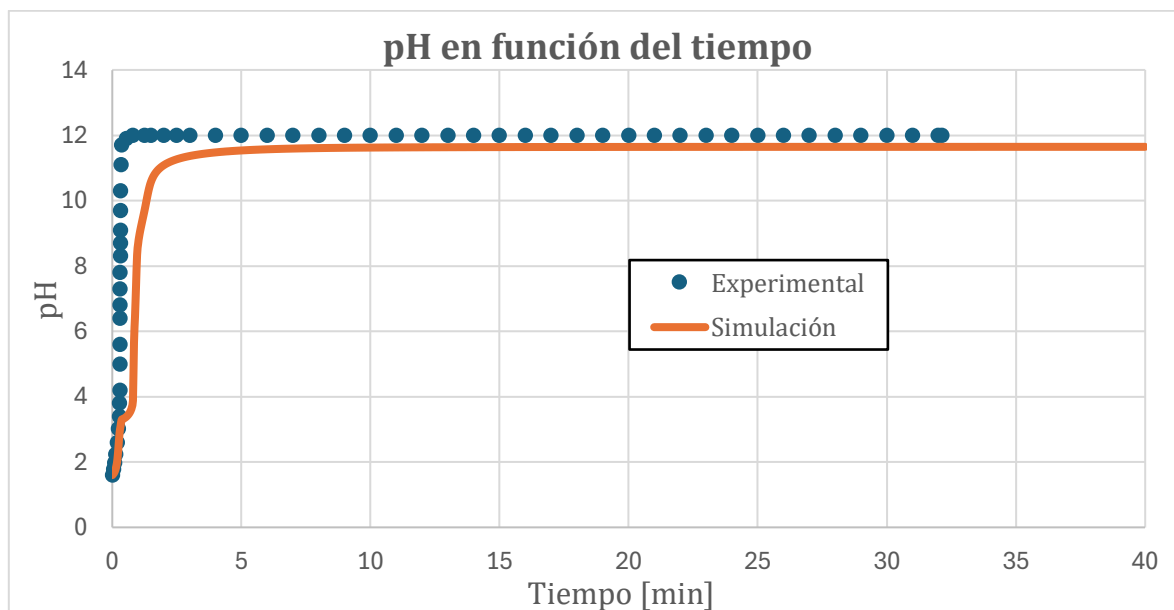


Figura 59. Gráfico de pH en función del tiempo

En el gráfico presentado se observa la evolución del pH en función del tiempo durante el proceso de neutralización, comparando la medición experimental obtenida con el sistema PASCO y la simulación realizada con PHREEQC utilizando parámetros previamente calibrados.

Ambas curvas comenzaron en un valor inicial de 1.6 y alcanzaron valores finales cercanos a la neutralización total: pH 12 para la medición experimental y pH 11.7 para la simulación. Esta diferencia mínima representó una desviación relativa de tan solo un 2.56%, lo que indicó una muy buena concordancia entre ambos conjuntos de datos.

A lo largo del tiempo, ambas curvas describieron adecuadamente el comportamiento general de neutralización. Se observó un comportamiento progresivo del pH en ambas series, aunque en la simulación el proceso completo de neutralización se demoró aproximadamente de 1 a 2 minutos más en aparecer el salto abrupto en la curva, lo cual puede explicarse por pequeñas diferencias en la velocidad de reacción modelada, tras no calibrar como se recomienda las constantes cinéticas para ajustar con mayor precisión los modelos de la disolución de la

portlandita y de la formación del yeso. No obstante, esta diferencia temporal no comprometió la validez del modelo, ya que la tendencia general y los valores extremos se reprodujeron con precisión. Respaldo la capacidad del modelo para simular rigurosamente el pH.

La siguiente Figura 60 muestra el comportamiento de la conductividad iónica:

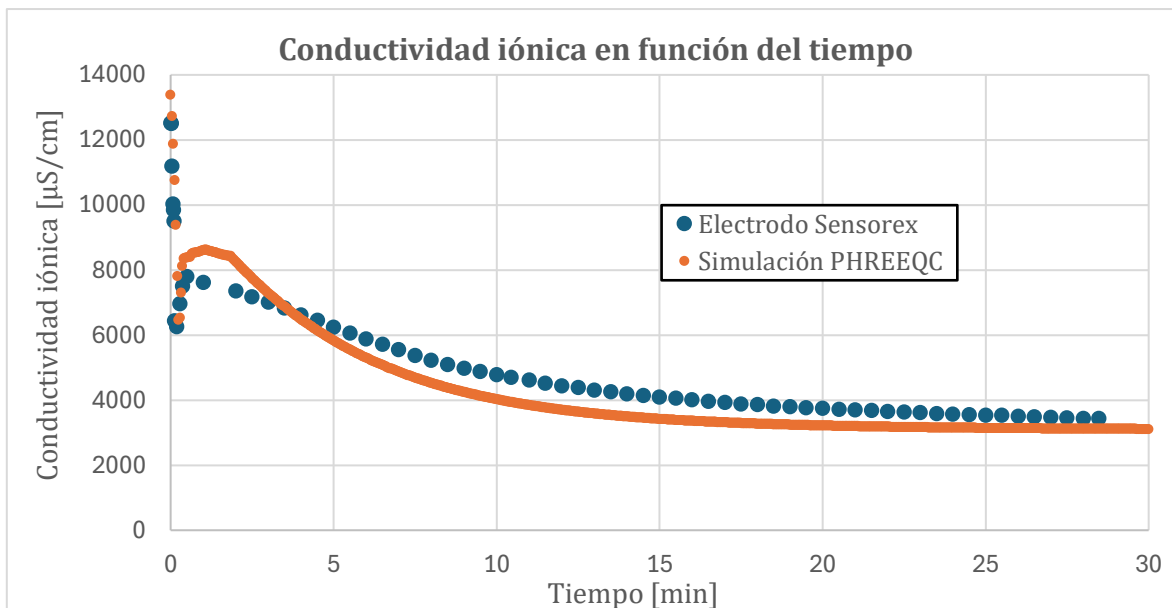


Figura 60. Gráfico comparativo de conductividad iónica

El gráfico comparativo indica que ambas curvas presentaron una forma general muy similar, lo que indica que el modelo logró capturar adecuadamente la dinámica del sistema, representando con realismo los fenómenos fisicoquímicos involucrados.

En cuanto a valores absolutos, se observó una desviación inicial del 6.5%, lo que sugirió ligeras diferencias en los valores iniciales del proceso. Hacia el final de la reacción, la diferencia aumentó hasta casi un 10%. Estas pequeñas desviaciones se debieron al desajuste que existe de algunos parámetros, pudiendo ser mucho más precisa la simulación.

No obstante, la coincidencia en la tendencia de ambas curvas validó la representatividad del modelo en condiciones distintas a las de calibración, demostrando que conserva su capacidad predictiva incluso ante una variación importante de la concentración del agente neutralizante.

Finalmente, a continuación, en la Figura 61 se observa el comportamiento del potencial redox de este sistema:

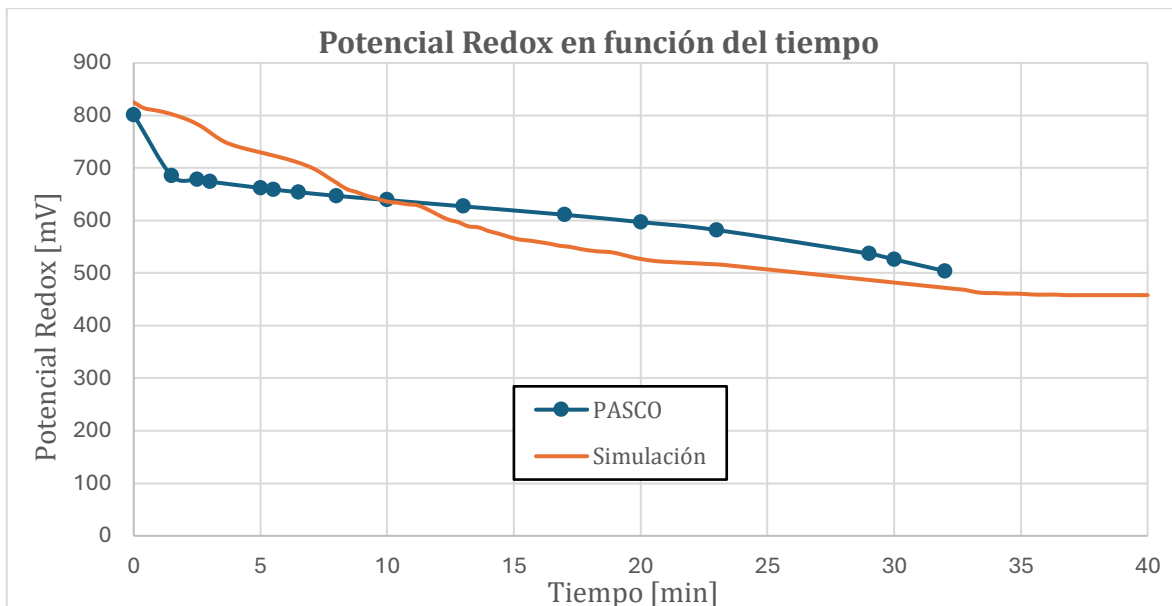


Figura 61. Gráfico comparativo del potencial redox en función del tiempo

El gráfico mostró una evolución coherente con lo esperado para este sistema ácido y fuertemente oxidante. La curva naranja correspondiente a la simulación reprodujo adecuadamente la tendencia observada en el experimento, con un ajuste muy cercano desde el inicio, presentando una desviación relativa inferior al 2% en los primeros instantes del proceso. Esto indica que el modelo utilizado capturó correctamente los mecanismos iniciales, incluyendo la interacción de especies redox como Fe^{3+}/Fe^{2+} y la influencia del pH sobre la actividad redox global.

A lo largo del tiempo, ambas curvas presentaron un descenso progresivo, como resultado de la reducción gradual de la acidez del medio y la consecuente precipitación del ion férrico en forma de hidróxido. Esta pérdida de especies altamente oxidantes en la solución, junto con el aumento del pH, desplazó el sistema hacia condiciones menos oxidantes. La pendiente del descenso fue razonablemente similar entre ambas curvas, lo que sugiere que la cinética general del sistema fue representada adecuadamente en el modelo, incluso considerando los parámetros de calibración estimados previamente.

Hacia el tramo final del experimento, no se alcanzó el equilibrio en la medición experimental, debido a que el sistema no tuvo el tiempo suficiente para estabilizar completamente el potencial redox. Eso limitó la posibilidad de comparar los valores absolutos en ese sector. Sin embargo, la continuidad de la tendencia descendente y el paralelismo entre ambas curvas permiten concluir que la simulación representó adecuadamente el comportamiento termodinámico y cinético del sistema redox durante el tratamiento, validando de forma satisfactoria el modelo empleado. Estos resultados consolidaron la robustez del sensor virtual y su aplicabilidad para predecir de manera confiable la evolución de variables críticas en procesos de neutralización de aguas ácidas.



CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un prototipo de sensor virtual aplicado a la neutralización de aguas ácidas sintéticas a escala de laboratorio mediante PHREEQC, obteniendo una alta precisión en la calibración del modelo cinético mediante PEST, con un error cuadrático medio inferior al 2% para la solución 1 y menor al 4% para la solución 2 en la conductividad iónica. Según el criterio propuesto, el modelo ajustado es válido, ya que el coeficiente de correlación entre la predicción simulada y los datos experimentales fue superior al 95% en ambos casos. Se validó este modelo al replicar satisfactoriamente la neutralización de la solución ácida con una concentración distinta de lechada de cal (5%), validando su robustez y representatividad.

La capacidad del modelo para ajustarse adecuadamente también confirma que los valores obtenidos para los parámetros a y b son altamente representativos, debido a que lograron describir con precisión la cinética de disolución incluso bajo condiciones con mayor carga iónica. La conservación de estos parámetros también redujo la incertidumbre en la modelación y mejoró la confiabilidad del sensor virtual en sistemas variables, confirmando que no existió la necesidad de realizar recalibraciones frecuentes.

Se evaluaron múltiples fases sólidas potenciales para representar la precipitación del hierro, incluyendo $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, Fe_2O_3 , $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)^* nH_2O$ y otras especies mixtas frecuentemente reportadas en condiciones ácido-sulfatadas. Tras un análisis detallado por medio de la simulación, se concluyó que la fase que presentó un ajuste superior fue el modelo basado en la formación de $Fe(OH)_3$. Este modelo mostró una gran concordancia con los datos experimentales en términos de secuencia de eventos, magnitudes y tiempos de estabilización para las variables de respuesta pH, Eh y conductividad iónica.

Se evaluaron dos enfoques mediante PHREEQC para modelar la formación de hidróxido férrico, uno basado en un modelo cinético y otro asumiendo equilibrio químico. El comportamiento del potencial redox confirma que la formación de $Fe(OH)_3$ es un proceso controlado cinéticamente bajo las condiciones experimentales estudiadas. Esto se evidencia en que el modelo cinético simulado con PHREEQC reproduce con gran precisión la evolución temporal del sistema, ajustándose fielmente a la tendencia descendente observada en las mediciones experimentales. En contraste, el enfoque basado en el equilibrio químico presentó desviaciones significativas, reflejando una menor capacidad para representar adecuadamente la dinámica redox real del proceso.

El modelo cinético simplificado se consolidó como una herramienta efectiva para describir la formación de yeso en procesos de neutralización de soluciones ácidas, al equilibrar adecuadamente precisión numérica y estabilidad de parámetros. A lo largo del estudio, se compararon diferentes enfoques para representar la precipitación del yeso, desde modelos complejos basados en expresiones dependientes del área superficial específica y sobresaturación, hasta modelos más simplificados. Concluyéndose que este modelo simplificado basado únicamente en la razón de sobresaturación fue capaz de capturar con gran



precisión las tendencias experimentales observadas, especialmente aquellas reflejadas en la evolución de la conductividad iónica.

La simulación en PHREEQC arrojó una razón yeso/hidróxido férrico de 2.88, frente a un valor obtenido a partir del balance estequiométrico de 2.33. La diferencia relativa fue del 19.09%, esta discrepancia evidencia una concordancia moderada y sugiere que la precisión del modelo podría mejorarse incorporando la fase de hidróxido férrico dihidratado (reportada como goethita hidratada), cuya ausencia en los datos termodinámicos del software impide mejorar la coherencia cuantitativa del modelo. Esto se deduce a partir de los resultados obtenidos del balance de masa.



CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES

El modelo de conductividad iónica empleado corresponde a la formulación original incorporada en la versión 3.7.3-15968 de PHREEQC. Es por ello que se sugiere actualizar a la versión más reciente disponible en PHREEQC, que incorpora revisiones en los coeficientes de actividad, ajustes en las tablas de propiedades de especies y optimizaciones en el cálculo de propiedades de la solución, incluyendo la conductividad. En particular, las versiones recientes amplían la capacidad de integración con módulos termodinámicos más robustos, que permiten un manejo más riguroso de soluciones concentradas y la compatibilidad con datos de conductividad derivados de modelos experimentales refinados y referencias internacionales. La utilización de una versión actualizada puede contribuir a mejorar la precisión en la estimación de la conductividad iónica y la predicción de la evolución del sistema.

Se recomienda extender este modelo desarrollado hacia condiciones reales de minería, incorporando aguas ácidas naturales con presencia de otros metales pesados adicionales como aluminio, cobre, zinc, níquel, magnesio, entre otros. Esto implicará no solo agregar nuevas fases sólidas y reacciones redox al sistema, sino también incorporar modelos cinéticos de formación de esos precipitados, ampliar las bases termodinámicas y ajustar la dosificación de cal.

Para lograr una integración robusta del sensor virtual con sistemas reales, se debe asegurar una mejor adquisición de datos experimentales, idealmente mediante sensores que permitan una alta frecuencia de muestreo y almacenamiento continuo en tiempo real. Esta capacidad es particularmente crucial en procesos con cinética rápida, como en la formación de yeso o neutralización inicial, donde los cambios geoquímicos ocurren en segundos y requieren una resolución temporal adecuada para su modelación precisa. No obstante, una alternativa válida es construir un set de datos más robusto mediante la repetición de experimentos en condiciones controladas. Esto implica realizar un mayor número de pruebas experimentales que permitan capturar el comportamiento del sistema con mayor detalle, incluso utilizando el sistema actual de sensores. Estos dispositivos, si bien requieren una correcta calibración, han demostrado ser suficientemente fiables para el seguimiento de las principales variables de respuesta, especialmente cuando se integran con herramientas de análisis como PHREEQC.

Además, se sugiere incorporar en la simulación el enfoque industrial conocido como *High Density Sludge* (HDS), el cual tiene como objetivo que una fracción del lodo generado actúe como núcleo de cristalización, reduciendo la necesidad de cal adicional para alcanzar el mismo nivel de remoción. Este mecanismo mejora la eficiencia del proceso al disminuir el consumo de reactivo y acelerar la formación de precipitados. Para representar este comportamiento en PHREEQC, se recomienda implementar el comando MIX, que permite simular la recirculación parcial de una solución o fase sólida desde una etapa anterior, combinándola con la solución fresca. Esto permite modelar el reingreso del lodo al sistema, conservando su composición química y capacidad de actuar como catalizador de nucleación para el crecimiento de nuevas fases sólidas.



Se sugiere profundizar en el estudio de los procesos de nucleación heterogénea observados experimentalmente, los cuales actualmente no están completamente representados en los modelos geoquímicos empleados, debido a que se suelen asumir condiciones de equilibrio o cinéticas homogéneas. La nucleación heterogénea ocurre cuando las nuevas fases sólidas se forman sobre superficies preexistentes, lo cual reduce la energía libre requerida para iniciar la precipitación y puede alterar significativamente la dinámica de formación de sólidos como el hidróxido férrico y el yeso. Este fenómeno adquiere especial relevancia en sistemas reales, donde condiciones no ideales pueden provocar, por ejemplo, la precipitación anticipada de fases como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ respecto a lo predicho por el modelo simulado. Para validar y caracterizar estos mecanismos, se recomienda complementar los ensayos con técnicas como microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman, difracción de rayos X y análisis de tamaño y distribución de partículas, que permitan observar directamente la morfología, composición y distribución espacial de los precipitados formados. Además, se sugiere avanzar hacia una modelación de interfases sólido – líquido, incorporando conceptos de química de superficies y termodinámica de sistemas no ideales. Esto podría abordarse con herramientas complementarias como PHREEQC en combinación con modelos de difusión interfacial para mejorar la predicción de los procesos de nucleación y crecimiento sólido.

Se recomienda incorporar de forma personalizada la fase hidróxido férrico dihidratado en PHREEQC, definiendo sus datos termodinámicos específicos, con el fin de representar de manera más realista la precipitación de hierro durante la neutralización, mejorando así la precisión del modelo geoquímico.



CAPÍTULO 8. REFERENCIAS

- Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina: Generación y tratamiento. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente.
- Appelo, C., & Parkhurst, D. (2013). User's guide to PHREEQC (Version 3): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Denver, CO: U.S. Geological Survey.
- Aubé, B. (2004). The science of treating acid mine drainage and smelter effluents. Ste-Anne-de-Bellevue, Quebec: Envirobay Inc.
- Azapagic, A. (2003). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production*, 11(6), 639-662.
- Bachmaf, S., & Merkel, B. (2011). Estimating Water Chemistry Parameters from Experimental Data Using PEST with PHREEQC. *Environmental Earth Sciences*, 28, 62(7), 1361-1369.
- Casas, J., Crisóstomo, G., & Cifuentes, L. (2005). Speciation of the Fe(II)-Fe(III)- H₂SO₄-H₂O system at 25 and 50 °C. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 123-134.
- Chen, S., & Yang, Y. (2015). Column bioleaching copper and its kinetics of waste printed circuit boards by acidithiobacillus ferrooxidans. *Waste Management*, 38, 349-356.
- Corporación Nacional del Cobre de Chile (CODELCO). (2013). Manual de operación Planta Cordillera: Proyecto TADA - Etapa I. (Informe N° A12M419-I1-AMEC-13230-INFPR02-1830-003-B) [Informe técnico, Vicepresidencia de Proyectos]. Santiago.
- Cravotta, C. (2021). Interactive PHREEQC- AMDTreat water - quality modeling tools to evaluate performance and design of treatment systems for acid mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 40, 491-511.
- Cravotta, C., & Rose, A. (1998). Geochemistry of coal mine drainage. En M. S. K.B.C. Brady, & J. Schueck, *Coal Mine Drainage Pollution Prevention in Pennsylvania* (págs. pp. 1.1-1.22). Pennsylvania: Pennsylvania Department of Environmental Protection .
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M., & González, I. (2001). Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi- tool approach. D.F México.
- Davison, W., & Seed, G. (1982). The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1), 67-79.
- Doherty, J. (2018). PEST: Model- Independent Parameter Estimation. Brisbane: 7th edition.
- Espinosa, M., Arteaga, E., Zambrano, R., & González, L. (2015). Cinética de oxidación de la Piritita, subproducto ácido del drenaje de la mina La Guitarra. Ciudad de México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 32(1), 81-91.
- Evangelou, V. (1995). Pyrite oxidation and its control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage, Microbiology, and Biochemistry. CRC Press.



- Fuentes, A. (2022). Modelamiento termoquímico y de la especiación iónica del sistema electrolítico $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperatura 0 - 100°C [Tesis de pregrado, Universidad Técnica Federico Santa María]. Repositorio USM. Valparaíso.
- Furcas, F., Mundra, S., Lothenbach, B., & Angst, U. (2024). Speciation Controls the Kinetics of Iron Hydroxide Precipitation and Transformation at Alkaline pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 359, 47-63.
- G. Reiss, A., Gavrieli, I., O. Rosenberg, Y., J. Reznik, I., Luttge, A., Emmanuel, S., & Ganor, J. (2021). Gypsum Precipitation under Saline Conditions: Thermodynamics, Kinetics, Morphology and Size Distribution. *Minerals*, 11(2), 141.
- González, P. (2024). Simulación del drenaje ácido-salino en botaderos de ripios de lixiviación. Valparaíso: [Tesis de pregrado, Universidad técnica Federico Santa María]. Repositorio USM.
- Huffman, R., & Davidson, N. (1956). Kinetics of the Ferrous Iron - oxygen reaction in sulfuric acid solution. *Journal of Physical Chemistry*, 60(7), 1081-1086.
- Jimenez, C. (2017). Eficiencia en la remoción del tratamiento de aguas ácidas de mina, mediante neutralización activo con lechada de cal de la Unidad Minera . Lima.
- Loba Chemie Pvt. Ltd. (s.f.). Calcium Hydroxide AR. Obtenido de Loba Chemie: <https://www.lobachemie.com/Inorganic%E2%80%91Bases%E2%80%91102470/CALCIUM%E2%80%91HYDROXIDE%E2%80%91CASNO%E2%80%9111305%E2%80%91162%E2%80%91.aspx>
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* (3rd ed.). Berlín: Springer-Verlag.
- Medina, R. (2018). Diseño y operatividad de la planta de neutralización de aguas ácidas de mina Paragsha Cerro de Pasco en minera volcan S.A.A. Arequipa.
- Melikohv, V., Berliner, L., Prokofiev, M., & Kozlovskaya, E. (1986). Kinetics of Hydroxide Fe (III) Solid Phase Formation [Informe técnico]. Moscú: Instituto de Química General e Inorgánica de la Academia de ciencias de la URSS.
- Mntukhona, S. (2020). The hydrated lime dissolution kinetics in acid mine drainage neutralization [Master's thesis, University of Johannesburg]. UJ Institutional Repository.
- Mujuru, M., & Mutanga, S. (2017). Management and mitigation of acid mine drainage in South Africa. *Journal of Environmental Management*, 199,13-21.
- Ninh Pham, A., L. Rose, A., J. Feitz, A., & David Waite, T. (2011). Kinetic of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0 - 9.5 and 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 .
- Nordstrom, D., & Alpers, C. (2000). Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science & Technology*, 34(2), 254-258.



- Olmos, G. (2021). Desarrollo de prototipo de sensor virtual para estimar las concentraciones en salmueras de litio [Tesis de pregrado, Universidad Técnica Federico Santa María]. Repositorio USM. Valparaíso.
- Paepae, T., Bokoro, P., & Kyamakya, K. (2021). From fully physical to virtual sensing for water quality assessment: a comprehensive review of the relevant state of the art. <https://www.mdpi.com/journal/sensors>.
- Paepae, T., Bokoro, P., & Kyamakya, K. (2021). From fully physical to virtual sensing for water quality assessment: A comprehensive review of the relevant state of the art. *Sensors*, 6971.
- Paz, C., & Cortez, L. (2021). Eficiencia de neutralización de aguas ácidas de mina con lechada de cal en una minera artesanal, La Libertad [Trabajo de investigación]. Universidad Nacional de Trujillo.
- Peña, S., & Araya, P. (2021). Aguas de contacto, efectos en la minería y el medioambiente. Fundación Chile Sustentable. Santiago.
- Pérez, R. (2008). Tratamientos de drenaje ácido de minas División El Teniente - Codelco, Chile [Presentación técnica]. Seminario de Gestión Ambiental, Codelco Chile.
- Petkov, K., Stefanova, V., Iliev, P., & Stamenov, L. (2016). An analytical study of the neutralization process of solutions with high concentration of Fe (III) ions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(2), 186-192.
- Said, P. (2020). Evaluación de modelación geoquímica en PHREEQC como herramienta de diseño de sistemas no convencionales de tratamiento de aguas [Tesis de Magíster, Universidad de Chile] Repositorio Uchile. Santiago.
- Salvador, C., & Morales, A. (2008). Fundamentos y aplicaciones de los sensores virtuales. Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
- Smith, K., & Thornton, J. (1992). The environmental geochemistry of sulfide oxidation. Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME).
- (2006). Specific conductance: Electrical conductivity of molality-based primary KCl standards. Reston, VA: U.S. Geological Survey.
- Srinivasan, T., & Vasudeva, P. (2013). Free acidity measurement. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3(1), 334-337.
- Ziegenheim, S., Peintler, G., Pálinkó, I., & Sipos, P. (2020). The kinetics of the precipitation of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, over a wide range of reactant concentrations. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(36), 7990-7999.



CAPÍTULO 9. ANEXOS

9.1. Balance estequiométrico

9.1.1. Solución 1 preparada sintéticamente

Tabla 12. Balance estequiométrico para Solución 1 preparada sintéticamente

Especies	Total	Ca^{2+}	Fe^{3+}	S	H	O	SO_4^{2-}	OH^-
	[g]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
$Ca(OH)_2$	2.96	1603			81	1280		1361
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	0		0	0	0	0	0	0
H_2O	996.9				111539	885371		996910
H_2SO_4	2.38			777	49	1551	2327	1599
Total		1603	0	777	111669	888202	2327	999871

9.1.2. Solución 2 preparada sintéticamente

Tabla 13. Balance estequiométrico para Solución 2 preparada sintéticamente

Especies	Total	Ca^{2+}	Fe^{3+}	S	H	O	SO_4^{2-}	OH^-
	[g]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
$Ca(OH)_2$	7.4	4008			202	3200		3402
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	11.9		3185	2743	57	5931	8675	5989
H_2O	989				110606	877971		988578
H_2SO_4	2.56			835	53	1667	2503	1720
Total	1011	4008	3185	3578	110918	888770	11177	999688

9.2. Balance de masa de la formación del precipitado Solución 2

1) Considerando el supuesto de la formación de hidróxido férrico anhidro

Tabla 14. Balance de masa formación sulfato de calcio di hidratado en Solución 2

	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	$\longrightarrow$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Masa inicial [g]	4.008	11.177		
Moles iniciales	0.100	0.116		
Moles de reacción	0.082	0.082		0.082
Moles finales	0.0175	0.034		0.082
Masa final [g]	0.705	3.259		14.19
Masa final [mg]	705	3259.3		14190.7



Tabla 15. Balance de masa considerando formación de hidróxido férrico anhidro en Solución 2

	Fe^{3+}	$3OH^{-}$	$\longrightarrow$	$Fe(OH)_3$
Masa inicial [g]	3.185	3.402		
Moles iniciales	0.057	0.200		
Moles de reacción	0.057	0.171		0.057
Moles finales	0	0.028		0.057
Masa final [g]	0	0.491		6.095
Masa final [mg]	0	491.9		6095.0

Tabla 16. Resultados balance de masa considerando la formación de hidróxido férrico anhidro

	Masa [mg]	% Precipitado	% Análisis químico	% Error
Calcio	3303	16.28	14.85	9.65
Fierro	3185	15.70	12.98	20.96
Sulfato	7918	39.03		
Hidróxidos	2910	14.35		
Agua	2970	14.64		
Total	20286	100.00	27.83	30.61

2) Considerando el supuesto de la formación de hidróxido férrico dihidratado

Tabla 17. Balance de masa formación de sulfato de calcio dihidratado en Solución 2

	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	$\longrightarrow$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Masa inicial [g]	4.008	11.177		
Moles iniciales	0.100	0.116		
Moles de reacción	0.082	0.082		0.082
Moles finales	0.0175	0.034		0.082
Masa final [g]	0.705	3.259		14.19
Masa final [mg]	705	3259.3		14190.7

Tabla 18. Balance de masa considerando formación de hidróxido férrico dihidratado en Solución 2

	Fe^{3+}	$3OH^{-}$	$\longrightarrow$	$Fe(OH)_3 \cdot 2H_2O$
Masa inicial [g]	3.185	3.402		
Moles iniciales	0.057	0.200		
Moles de reacción	0.057	0.171		0.057
Moles finales	0	0.028		0.057

Masa final [g]	0	0.491		8.149
Masa final [mg]	0	491.9		8149.9

Tabla 19. Resultados balance de masa considerando la formación de hidróxido férrico hidratado

	Masa [mg]	% Precipitado	% Análisis químico	% Error
Calcio	3303	14.79	14.85	0.40
Fierro	3185	14.26	12.98	9.86
Sulfato	7918	35.44		
Hidróxidos	2910	13.02		
Agua	5025	22.49		
Total	22341	100.00	27.83	10.26

9.3. Solución 1

9.3.1. Gráfico comparativo de pH tras calibración

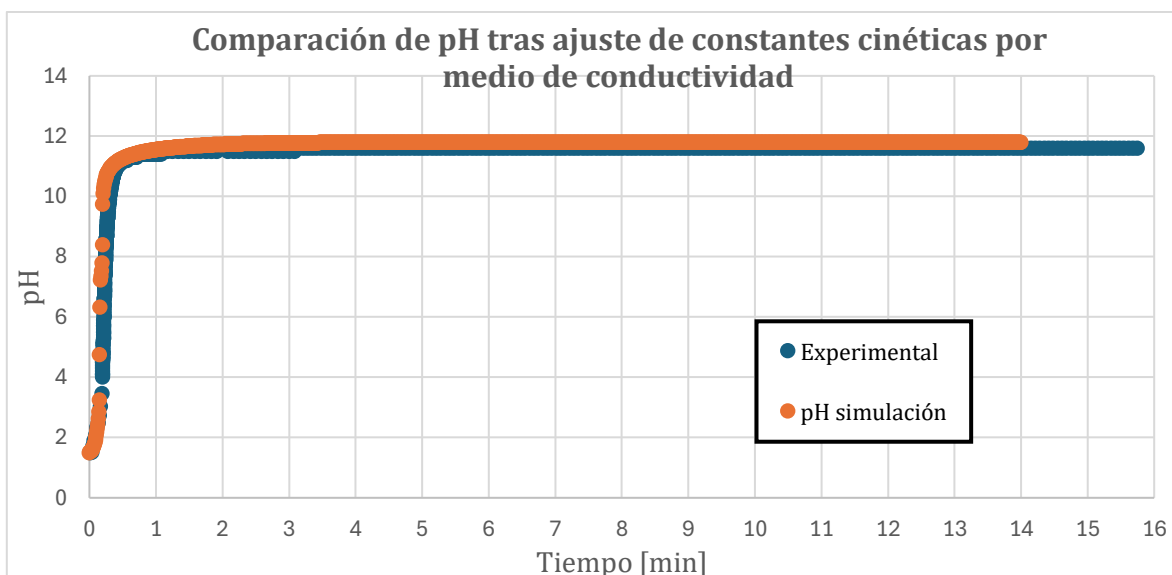


Figura 62. Gráfico comparativo de la evolución de pH tras calibración por medio de PHREEQC y sistema monitoreado por Python-Pasco

9.3.2. Visual Studio Code

En el contexto del desarrollo experimental de este trabajo, se implementó un sistema de medición y monitoreo en línea utilizando *Visual Studio Code*, un entorno de desarrollo integrado ampliamente utilizado para programar en múltiples lenguajes, y que en este caso permitió establecer una conexión entre el *software* Python-PASCO y los sensores encargados de registrar las variables de interés durante el proceso de neutralización vía Bluetooth para adquirir datos de pH y conductividad iónica en tiempo real.

Sin embargo, se identificó un problema importante en las mediciones iniciales: los valores entregados por el *software* presentaban una desviación significativa respecto a los valores reales medidos con electrodos estandarizados. Esto hizo necesario realizar una calibración de los sensores, ajustando mediante ecuaciones lineales derivadas de correlaciones experimentales.

Calibración de pH:

Para el caso del pH se utilizaron buffers estándar de pH 1 y pH 4, y se compararon con las mediciones entregadas por el sistema Python-PASCO en *Visual Studio Code*. Por medio de estos cuatro puntos, se ajustó una ecuación de la recta para corregir la medición del *software*. Además, se fue riguroso con la influencia de la temperatura en los buffers al calibrar, realizando interpolaciones cuando se observaron variaciones relevantes. La ecuación de calibración obtenida a 22°C fue incorporada directamente en el código y se presenta a continuación.

$$\text{pH corregido} = 1.0302 \text{ pH medido} - 0.047 \quad (51)$$

Al trabajar en un rango bastante amplio de pH, debido a que se comienza en un valor muy ácido (1.5) y se lleva a un pH muy básico por efecto de la neutralización, fue necesario utilizar al menos 2 electrodos calibrados en distintos rangos para garantizar la precisión de la medición.

La medición de pH realizada por Python-PASCO tras su calibración entre los buffers 1 y 4, se compara a continuación con la medición realizada por otro sensor PASCO de pH calibrado entre los buffers 4 y 10 durante la neutralización de 1 L de la solución ácida (ver la Figura 63).

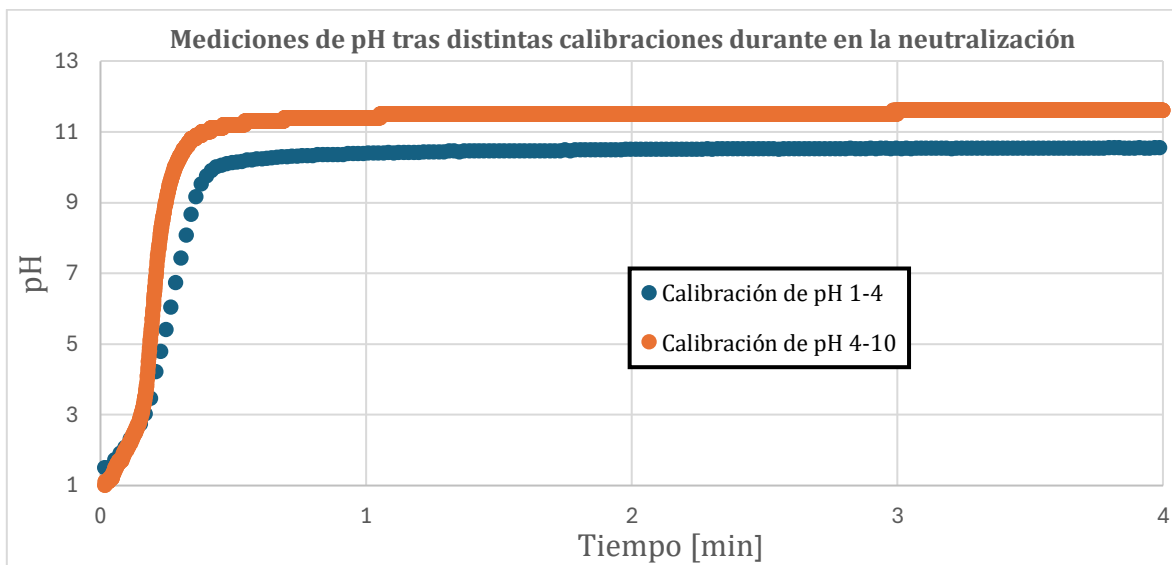


Figura 63. Gráfico comparativo de las mediciones de pH en la neutralización tras distintas calibraciones

En este gráfico se observan dos curvas representativas del pH en el tiempo. La curva azul corresponde a la medición obtenida con el sistema Python-PASCO calibrado en el rango de pH 1 a 4. Esta curva muestra de manera precisa el valor inicial del pH de la solución ácida, que es



1.5 y evidenció un aumento abrupto del pH, alcanzando un valor de 10 en 30 s, y se estabilizó en un valor de 10.6 al cabo de 1 min de reacción.

Por otra parte, la curva naranja representa las mediciones realizadas con un sensor PASCO calibrado en el rango de pH 4 a 10. Esta curva mostró una desviación importante en los valores iniciales, reportando un pH cercano a 1, lo que no es confiable dado que la calibración del sensor comienza recién a partir de pH 4. Sin embargo, a medida que el pH superó este valor, la curva comenzó a alinearse de manera coherente, alcanzando un pH de 11.6 a los 40 s.

Por lo tanto, para mejorar la confiabilidad y precisión de los datos, se utilizaron de forma combinada ambas curvas. Empleando los datos de la curva azul en el rango de pH de 1 a 4, y luego complementando con los datos de la curva naranja desde pH 4 en adelante, la cual entrega mediciones más estables y representativas.

Cabe destacar que, si bien el sensor PASCO fue calibrado en un rango de pH de 4 a 10, se comprobó de forma experimental que su desempeño es fiable incluso más allá de ese intervalo. Durante las pruebas de neutralización, el sensor mostró una respuesta consistente y sin desviaciones significativas hasta valores de pH muy cercanos a 12. Esto se comprobó mediante la incorporación de un tercer sensor PASCO adicional, el cual fue calibrado específicamente en el rango de pH 10 a 12, para medir la solución una vez que ya se encontraba completamente alcalinizada. Obteniendo como resultado que el sensor calibrado hasta pH 10 entregaba mediciones precisas en un tramo superior incluso de su intervalo de calibración inicial.

Calibración de conductividad iónica:

Por su parte, la medición de conductividad iónica también presentó una discrepancia importante. El valor que entregaba *Visual Studio Code* era aproximadamente el triple del valor medido con el electrodo Sensorex, lo que evidenció la necesidad de calibración. Para ello se utilizaron soluciones acuosas estándar de KCl 0.01 m y 0.1 m, las cuales abarcaban todo el rango de trabajo de las mediciones de conductividades. Se aplicaron las interpolaciones necesarias dependiendo de la temperatura de trabajo según Tabla 5. Como resultado, se obtuvo una correlación lineal a una temperatura de 22°C que permitió corregir las mediciones de conductividad, la cual se presenta a continuación:

$$\text{Conductividad corregida} = 0.2986 \text{ Conductividad medida} + 25.29 \quad (52)$$

Estas correcciones integradas en el código de Python-PASCO fueron fundamentales para asegurar la precisión y confiabilidad de los datos recolectados. En base a los resultados obtenidos tras la calibración, se procedió a comparar la medición de la conductividad iónica entre el sistema desarrollado en *Visual Studio Code* y el electrodo de uso industrial Sensorex. Para ello, se analizaron las lecturas de ambas plataformas durante el proceso de neutralización de 1 L de solución ácida. Esta comparación tuvo como fin validar la eficacia del modelo de corrección aplicado, evidenciando que la correlación implementada en el código redujo significativamente la desviación respecto a las mediciones del electrodo de referencia (ver la Figura 64).

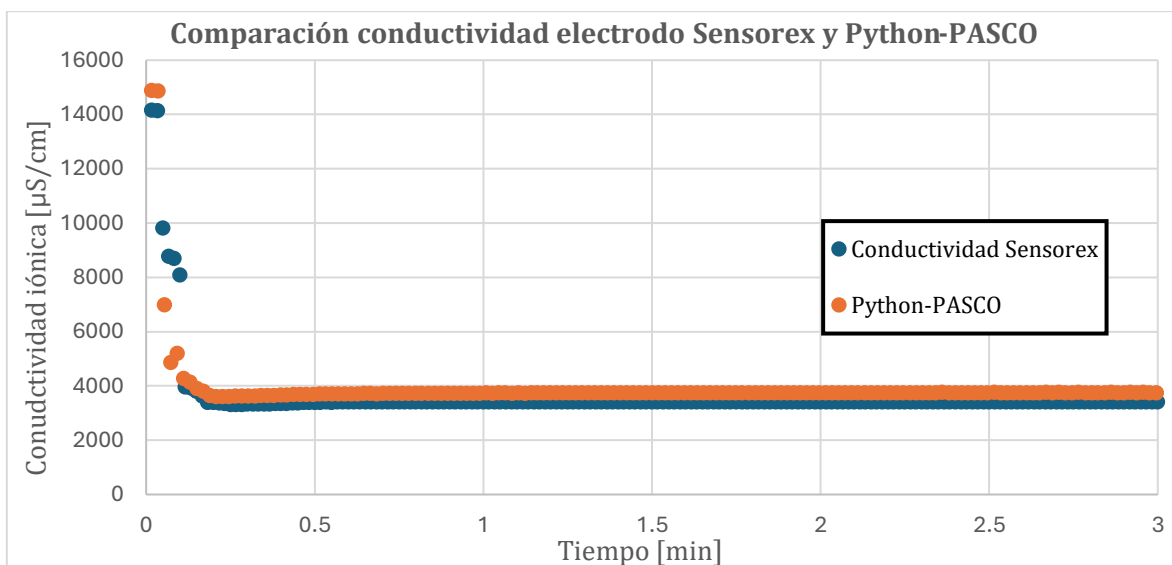


Figura 64. Gráfico comparativo de la conductividad medida en el proceso de neutralización de 1 L de solución ácida mediante electrodo Sensorex y Python-PASCO

El gráfico comparativo revela que ambas curvas presentaron una misma tendencia general de decaimiento de la conductividad a lo largo del tiempo, reflejando la reducción progresiva de los iones disueltos en solución, atribuido principalmente a la precipitación de compuestos como el yeso, tras la adición del reactivo alcalino. Esto respalda que el proceso de neutralización está siendo adecuadamente captado por ambos sistemas.

No obstante, se apreció una diferencia sistemática en los valores reportados: las mediciones captadas por el sistema Python-PASCO son consistentemente más altas que las medidas por Sensorex durante todo el proceso. Inicialmente, esta desviación correspondió a un 5%, mientras que una vez que ambas curvas se equilibraron, la desviación disminuyó a un 3%. Ambas se atribuyen a diferencias en resolución y frecuencia de muestreo. En este sentido, el electrodo Sensorex, diseñado para uso industrial, ofreció una mayor precisión y capacidad de registrar más puntos intermedios sobre todo en los primeros segundos de la reacción, donde el proceso cinético ocurre rápidamente.

En contraste, el sistema Python-PASCO, aunque fue más limitado en frecuencia de adquisición y a pesar de las diferencias en precisión absoluta de la medición, reflejó de forma confiable la evolución general del sistema. Considerándose un sensor alternativo fiable para aplicaciones experimentales, tras validar su utilidad como herramienta de seguimiento dinámico.

9.4. Solución 2

9.4.1. Gráfico comparativo de pH tras calibración y potencial redox

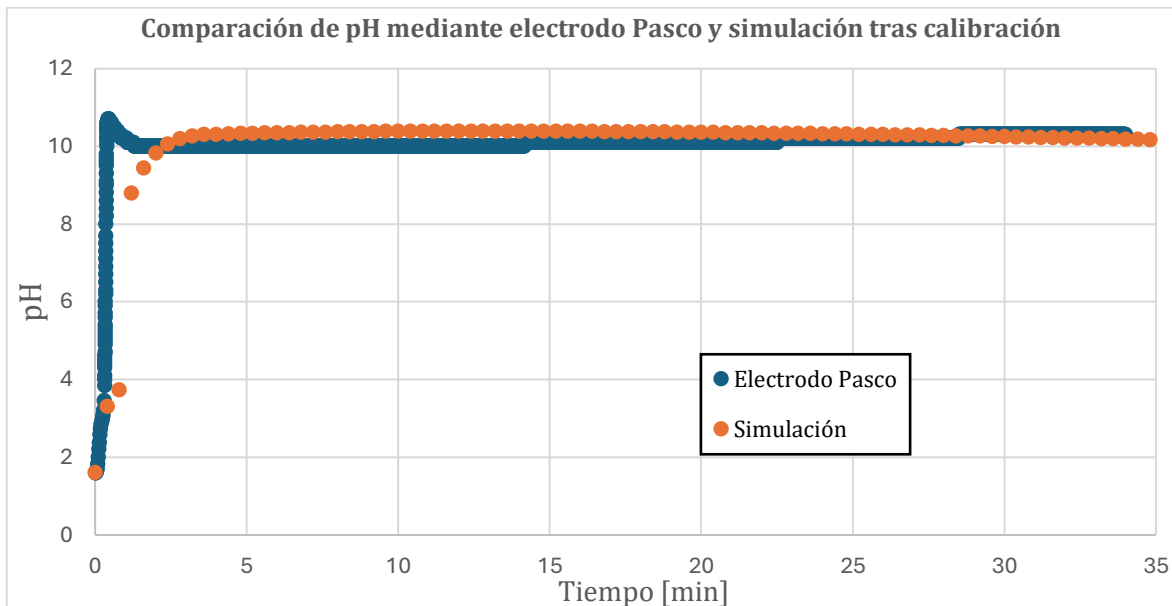


Figura 65. Gráfico comparativo de la evolución de pH tras calibración por medio de PHREEQC y sistema monitoreado por Python-Pasco

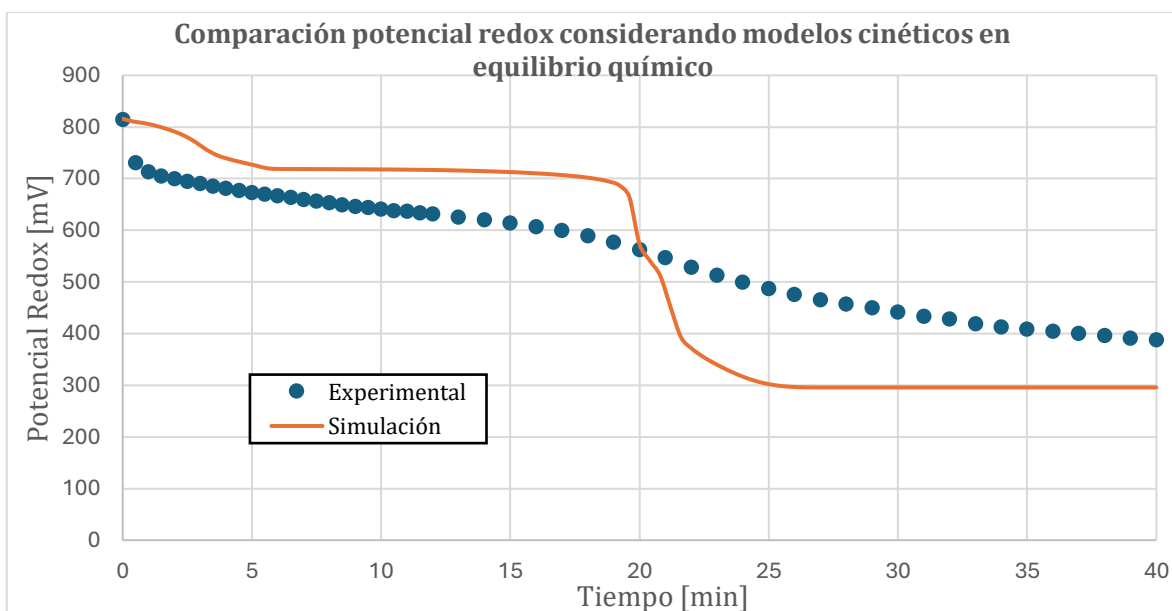


Figura 66. Gráfico comparativo de la evolución del potencial redox medido experimentalmente con la simulación realizada por medio de PHREEQC considerando el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en equilibrio químico.

9.4.2. Visual Studio Code

Como se comentó previamente, se implementó este sistema de medición y monitoreo en línea, el cual permitió establecer una conexión entre el *software* Python-PASCO y los sensores encargados de registrar las variables de interés durante el proceso de neutralización vía Bluetooth para adquirir datos de pH y conductividad iónica en tiempo real. Para ello, fue importante realizar la calibración previa.

Calibración de pH:

Para el monitoreo mediante Visual se utilizó un electrodo PASCO calibrado entre los buffers de pH 1 y pH 4. Estas soluciones estándar permitieron ajustar las mediciones entregadas por el sistema Python-PASCO por medio de una ecuación de calibración. La temperatura ambiente de trabajo registrada fue de 21.9 °C, por lo que fue necesario realizar una interpolación debido a que los buffers de calibración tenían una temperatura ligeramente superior. Una vez verificada la influencia de la temperatura, se corrigió el código mediante la siguiente ecuación de calibración.

$$\text{pH corregido} = 1.014 \text{ pH medido} - 0.216 \quad (53)$$

Al trabajar en un rango bastante amplio de pH, fue necesario utilizar otro electrodo calibrado en un rango distinto de pH para garantizar la precisión de la medición. Es por ello, que también se registró la medición de la neutralización con otro sensor PASCO calibrado entre los buffers de pH 4 y pH 10, con el propósito de comparar como se muestra en la siguiente Figura 67.

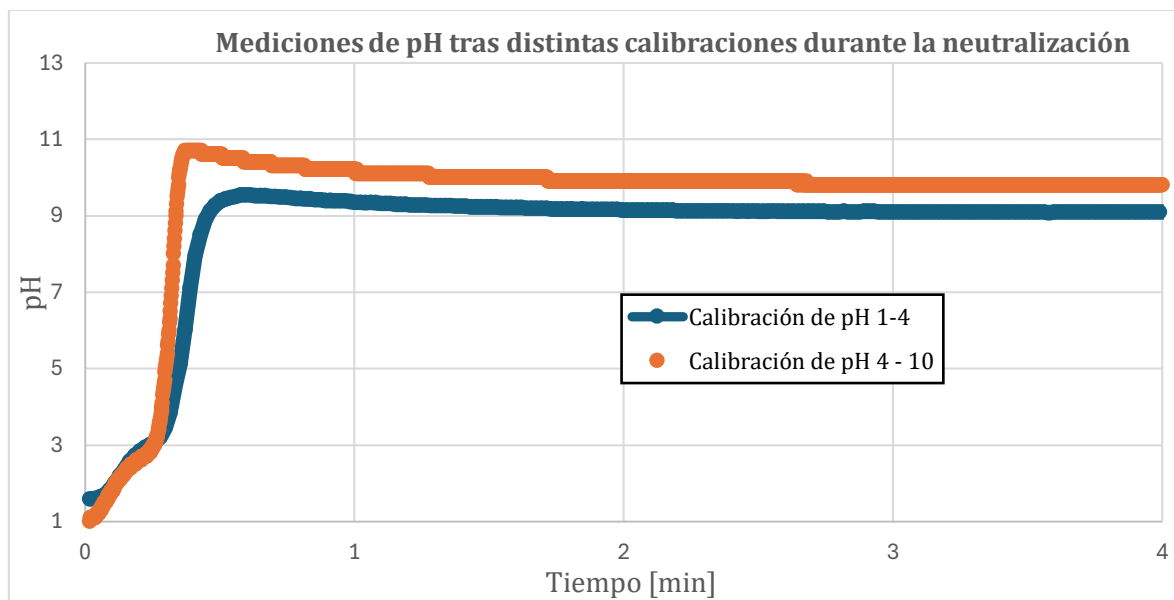


Figura 67. Gráfico comparativo de las mediciones de dos electrodos de pH en la neutralización de 1 L de solución ácida tras distintas calibraciones.



En este gráfico se observan dos curvas representativas del pH en el tiempo durante la neutralización, ambas evidenciaron un aumento abrupto de esta variable de respuesta en prácticamente medio minuto de reacción.

La curva azul correspondió al sistema Python-PASCO calibrado en el rango de pH 1 a 4, por lo que tuvo una medición más precisa en este intervalo, sobre todo al comienzo cuando la solución aún es ácida. El valor inicial reportado correspondió a 1.6 que fue precisamente el pH inicial ajustado de esta solución, el cual asciende rápidamente, debido a que en un tiempo de 20 s el pH se encontró en un valor de 4. En un tiempo de 30 s la medición reportó que el pH alcanzado es de 9.4, el cual se termina estabilizando en torno a un valor de 9.1 al cabo de 40 s de reacción.

Por otro lado, la curva naranja representó las mediciones realizadas con un sensor PASCO calibrado en el rango de pH 4 a 10. Por lo que presentó una mayor desviación en los valores de pH fuera de este rango. Y es que, al comienzo, su pH reportado fue de 1.0. Sin embargo, tras 17 s de reacción, el pH alcanzó el valor de 4.0, donde tras superar este valor la curva se alinea de manera coherente, alcanzando una estabilización en un valor de 10.2 tras 1 min de reacción.

Como se mencionó anteriormente, para mejorar la precisión de los datos, se utilizaron de forma combinada ambas curvas según sus adecuados rangos de calibración. Los datos de la curva azul del intervalo de pH de 1 a 4, se complementaron con los datos de la curva naranja desde un pH 4 en adelante para entregar mediciones más representativas y fiables en una nueva curva generada, reportada en la Figura 48.

Calibración de conductividad iónica:

Para realizar la calibración se utilizaron soluciones acuosas estándar de KCl 0.01 m y 0.1 m. La temperatura de trabajo fue de 21.9 °C, por lo que según Tabla 5 fue necesario realizar interpolaciones, primero para encontrar los valores de conductividad a la temperatura ambiente, y segundo para en base a las mediciones registradas por Python-PASCO lograr una correlación lineal adecuada para lograr corregir la medición. Esta correlación se presenta a continuación:

$$\text{Conductividad corregida} = 0.308 \text{ Conductividad medida} + 158.74 \quad (54)$$

Esta corrección integrada en el código de Python-PASCO permitió asegurar la precisión y confiabilidad de los datos recolectados. Tras su calibración, se procedió a registrar los datos de la prueba de neutralización de 1 L de esta segunda solución ácida. El objetivo fue comparar los resultados obtenidos del monitoreo de la conductividad iónica durante este proceso en el sistema desarrollado en *Visual Studio Code* y el electrodo de uso industrial Sensorex para validar la eficacia del modelo de corrección aplicado y corroborar la medición entre ambos. A continuación, se observan ambas gráficas en la Figura 68.

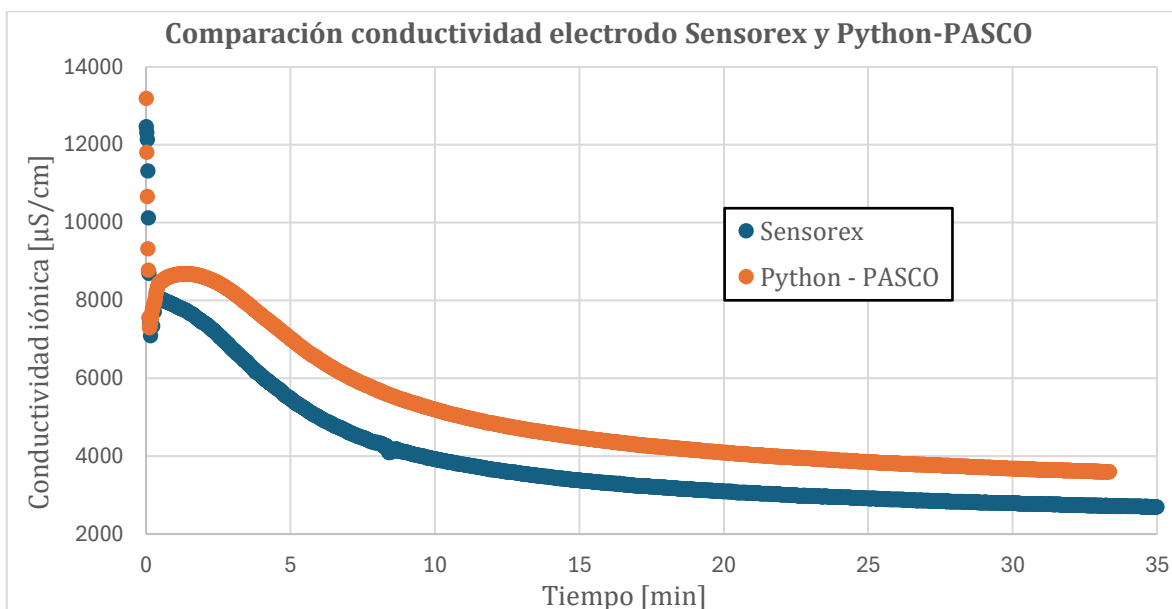


Figura 68. Gráfico comparativo de la conductividad medida en el proceso de neutralización de 1 litro de solución 2 mediante electrodo Sensorex y sistema Python-PASCO

El gráfico mostró una clara concordancia en la tendencia entre los datos registrados por el electrodo industrial Sensorex y el sistema Python-PASCO. Ambas curvas describieron un decaimiento progresivo de la conductividad iónica a lo largo del tiempo, lo que evidencia la reducción de especies cargadas en solución debido a la neutralización y la formación de fases sólidas como el yeso y el hidróxido férrico.

No obstante, se observó una desviación sistemática inferior al 6% en los primeros minutos entre ambos sensores, donde el sistema Python-PASCO tiende a reportar valores consistentemente más altos. La desviación se hizo mayor con el pasar de los minutos, lo cual se puede atribuir a la menor resolución temporal del sensor PASCO en comparación con el Sensorex, el cual ofrece una mayor precisión y captura mejor los cambios rápidos durante la etapa inicial de precipitación. Esto resulta especialmente relevante en esta solución, cuya cinética es más lenta y compleja que la solución 1, debido a los procesos de hidrólisis del ion férrico y las múltiples interacciones entre calcio, sulfato y especies férricas.

A pesar de esta diferencia, la forma similar de las curvas confirma que, tras su correcta calibración, el sistema Python-PASCO fue apto para el seguimiento en tiempo real del comportamiento iónico del sistema. Su utilidad como herramienta de monitoreo dinámico quedó validada al representar adecuadamente las fases de evolución del proceso, incluso en un entorno químicamente más exigente, como el presente en esta segunda solución.

Y es que, además ambas curvas evidenciaron un comportamiento distintivo durante el proceso de neutralización, con un descenso inicial muy rápido, seguido de un repunte transitorio y posteriormente una disminución progresiva. Reflejando con este patrón la compleja interacción



geoquímica entre los iones presentes y la evolución temporal de las especies en solución y en fase sólida.

9.5. Códigos de softwares utilizados

9.5.1. Código PHREEQC Solución 1

TITLE #H2SO4 + H2O

Andrés Echegaray Leiva

Simulación proceso de neutralización solución 1 H2SO4 + H2O

Concentración CaO en lechada de cal = 10%

DATABASE phreeqc.dat

SOLUTION_SPECIES

1.000SO4-2 + 1.000H+ = HSO4-

-Vm 8.6 0.0 -0.63 -0.247 0.161 0.0 0.0 -1.48 0.0101 0.552

-dw 1.33e-9 34 2.5 13.4

log_k 1.9791

-analytic -5.3505 0.0183412 557.2461 0 0 0

1.0000 Ca+2 + 1.0000 H2O = CaOH+ + 1.0000 H+

-dw 7.14e-10

-Vm 5.866

log_k -12.781

-analytic 1.3129826E+2 2.1418479E-2 -1.0189763E+4 -4.8224992E+1 2.703283E+5

PHASES

Portlandite

Ca(OH)2 + 2 H+ = Ca+2 + 2 H2O

log_k 22.5552

-delta_H -128.686 kJ/mol

#deltafH -986.074 kJ/mol

-analytic -8.3848e1 -1.8373e-2 9.3154e3 3.2584e1 1.4538e2

#Range 0-300

-Vm 33.056 # thermo.com.V8.R6+.tdat

#Extrapol Cp integration

Calcite

CaCO3 + H+ = Ca+2 + HCO3-

log_k 1.8487

-delta_H -25.7149 kJ/mol

deltafH -288.552 kcal/mol

-analytic -1.4978e2 -4.8370e-2 4.8974e3 6.0458e1 7.6464e1

Range 0-350

-Vm 36.934

Extrapol supcrt92

Ref HDN+78

Gypsum

CaSO4:2H2O = Ca+2 + SO4-2 + 2 H2O

log_k -4.4823

-delta_H -1.66746 kJ/mol



```
#      deltafH      -2022.69      kJ/mol
      -analytic      -2.4417e2 -8.3329e-2 5.5958e3 9.9301e1 8.7389e1
#      Range      0-300
      -Vm      74.69 # Marion+05
#      Extrapol      Cp integration
#      Ref      RHF79
```

SOLUTION 1

```
units mg/L
temp 22 #°C
pH 1.5
S(6) 1000 as SO4 charge
Ca 1e-3
```

EQUILIBRIUM_PHASES

```
#Gypsum 0 0
#Portlandite 0 0
Calcite 0 0.00085728
```

KINETICS 1

```
Portlandite #Ca(OH)2
-tol 1e-8
-m0 0.03
-m 0.03
-steps 840 second in 2000 steps
```

```
#Calcite
#-m0 0.00085728
#-m 0.00085728
#-parms 1.67e5 0.6
#steps 7200 second in 100 steps #segundos totales en 100 pasos, 6 min
```

Gypsum

```
#m0 0.0
```

RATES 1

```
Portlandite
-start
10 IF (m <= 0 and SR("Portlandite") > 0) THEN GOTO 60
15 areaunitaria= (m/m0)^0.67
17 k=0.75469
18 A=0.87825
19 B=0.172
20 rate=areaunitaria*k*exp((-5700/8.314472)*((1/TK)-(1/298.15)))*(MOL("Ca+2")^A) *
(MOL("H+")^B) # mol/m2/s
#40 rate = krT0*areaunitaria*(1-SR("Portlandite")) # mol/seg
50 moles= rate*TIME # moles en el tiempo
60 SAVE moles
-end
```

Gypsum

```
-start
10 z=2.63779e-04
```



```

20 omega = SR("Gypsum") # Calcula saturación relativa
#40 if omega > 1 then
50 rate = z * (1 - omega) # Solo se forma yeso si hay sobresaturación
#70 else
#80 rate = 0
#100 end if
110 moles = rate * TIME # Calculamos los moles en función del tiempo
130 SAVE moles # Guardamos los moles generados por la reacción
-end

INCREMENTAL_REACTIONS true

USER_GRAPH 1
chart_title "Neutralización Solución 1 H2SO4-H2O"
heading Time pH [Ca]
axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "pH" "CONCENTRACIÓN [Ca+2](g/Kgw H2O)"
axis_scale x_axis 0 auto auto
axis_scale y_axis 0 auto auto
axis_scale sy_axis 0 12 auto
initial_solutions true
start
#-plot_tsv_file data.txt
400 GRAPH_X TOTAL_TIME/60
410 GRAPH_Y -LA("H+")
420 GRAPH_SY TOT("Ca")*40.078 #[g/Kgw] masa de agua por el vol de la solución
-end

USER_GRAPH 2
-chart_title "Conductividad vs Tiempo - Neutralización Solución 1 H2SO4-H2O"
-headings Time Conductividad
-axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "Conductividad (uS/cm)"
-axis_scale x_axis 0 10 auto
-axis_scale y_axis 0 auto auto
-initial_solutions true
-start
10 GRAPH_X TOTAL_TIME / 60 # Tiempo en minutos (x-axis)
20 GRAPH_Y SC # Conductividad en uS/cm (y-axis)
-end
-connect_simulation true

```



9.5.2. Código PHREEQC Solución 2

TITLE #H2SO4 + Fe2(SO4)3 + H2O

Andrés Echegaray Leiva

Simulación proceso de neutralización solución 2

Concentración 10% CaO en lechada de cal

DATABASE phreeqc.dat

SOLUTION_SPECIES

1.000SO4-2 + 1.000H+ = HSO4-

-Vm 8.6 0.0 -0.63 -0.247 0.161 0.0 0.0 -1.48 0.0101 0.552

-dw 1.33e-9 34 2.5 13.4

log_k 1.9791

-analytic -5.3505 0.0183412 557.2461 0 0 0

1.0000 Ca+2 + 1.0000 H2O = CaOH+ + 1.0000 H+

-dw 7.14e-10

-Vm 5.866

log_k -12.781

-analytic 1.3129826E+2 2.1418479E-2 -1.0189763E+4 -4.8224992E+1 2.703283E+5

PHASES

Portlandite

Ca(OH)2 + 2 H+ = Ca+2 + 2 H2O

log_k 22.5552

-delta_H -128.686 kJ/mol

#deltafH -986.074 kJ/mol

-analytic -8.3848e1 -1.8373e-2 9.3154e3 3.2584e1 1.4538e2

#Range 0-300

-Vm 33.056 # thermo.com.V8.R6+.tdat

#Extrapol Cp integration

#Ref RHF79

Fe(OH)3(a)

Fe(OH)3 + 3 H+ = Fe+3 + 3 H2O

log_k 5.6556

-delta_H -84.0824 kJ/mol

deltafH -823.013 kJ/mol

-analytic -1.3316e2 -3.1284e-2 7.9753e3 4.9052e1 1.2449e2

Range 0-300

-Vm 34.36 # thermo.com.V8.R6+.tdat

Extrapol Cp integration

Ref WEP+82

Calcite

CaCO3 + H+ = Ca+2 + HCO3-

log_k 1.8487

-delta_H -25.7149 kJ/mol

deltafH -288.552 kcal/mol

-analytic -1.4978e2 -4.8370e-2 4.8974e3 6.0458e1 7.6464e1

Range 0-350

-Vm 36.934

Extrapol supcrt92



Ref HDN+78

Gypsum

CaSO₄·2H₂O = Ca+2 + SO₄-2 + 2 H₂O
log_k -4.4823
-delta_H -1.66746 kJ/mol
delta_fH -2022.69 kJ/mol
-analytic -2.4417e2 -8.3329e-2 5.5958e3 9.9301e1 8.7389e1
Range 0-300
-Vm 74.69 # Marion+05
Extrapol Cp integration
Ref RHF79

H-Jarosite

(H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ + 5H⁺ = 3Fe⁺³ + 2SO₄-2 + 7H₂O
log_k -5.139 #-12.1
#delta_h -230.748 kJ

Schwertmannita

Fe₈O₈(OH)₆(SO₄)₆ + 22H⁺ = 8.0000 Fe⁺³ + SO₄-2 + 14.0000 H₂O
log_k 10.5

SOLUTION 2

units mg/L
temp 23 #°C
pH 1.6
pe 4
redox Fe(+2)/Fe(+3)
Fe(2) 1e-4
Fe(3) 2950
S(6) 2000 as SO₄ charge
Ca 1e-3
C(4) 1e-3

EQUILIBRIUM_PHASES

#Gypsum 0 0
#Portlandite 0 0
Fe(OH)₃(a) 0 0
Calcite 0 0.003429

KINETICS 1

Portlandite #Ca(OH)₂
-m0 0.11113
-m 0.11113

Gypsum

-steps 2400 in 1000 steps

RATES 1

Portlandite
-start
10 IF (m <= 0 and SR("Portlandite") > 0) THEN GOTO 60



```

15 areaunitaria= (m/m0)^0.67
17 k= 0.344388
18 A= 0.8783
19 B= 0.172
20 rate=areaunitaria*k*exp((-5700/8.314472)*((1/TK)-
(1/298.15)))*(MOL("Ca+2")^A)*(MOL("H+")^B) # mol/m2/s
#40 rate = krT0*areaunitaria*(1-SR("Portlandite")) # mol/seg
50 moles= rate*TIME # moles en el tiempo
60 SAVE moles
    -end

Gypsum
-start
10 z = 4.871204e-05
20 omega = SR("Gypsum") # Calcula saturación relativa
#30 MESSAGE "Saturación relativa (omega): ", omega # Mensaje de depuración
#40 if omega > 1 then
50 rate = z * (1 - omega) # Solo se forma yeso si hay sobresaturación
#70 else
#80 rate = 0
#100 end if
110 moles = rate * TIME # Calculamos los moles en función del tiempo
130 SAVE moles # Guardamos los moles generados por la reacción
-end

INCREMENTAL_REACTIONS true

USER_GRAPH 1
chart_title "pH y [Fe(3)] vs tiempo"
heading Time [Fe(3)] pH
axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "CONCENTRACIÓN, [Fe(3)], (mg/L)" "pH"
axis_scale x_axis 0 40 auto
axis_scale y_axis 0 auto auto
axis_scale sy_axis auto auto auto
initial_solutions true
start
#-plot_tsv_file Data.tsv
400 GRAPH_X TOTAL_TIME/60
410 GRAPH_Y TOT("Fe(3)")*55.45*1000 #[g/Kgw] masa de agua por el vol de la solución
420 GRAPH_SY -LA("H+")
-end

USER_GRAPH 2
-chart_title "Conductividad vs Tiempo"
-axis_titles "TIEMPO, (minutos)" "Conductividad (uS/cm)"
-axis_scale x_axis 0 40 auto
-axis_scale y_axis 0 auto auto
-initial_solutions true
-start
10 GRAPH_X TOTAL_TIME / 60 # Tiempo en minutos (x-axis)
20 GRAPH_Y SC # Conductividad en uS/cm (y-axis)
-end
-connect_simulation true

```



USER_GRAPH 3

```
-chart_title "Potencial redox vs Tiempo"  
-axis_titles "Tiempo (min)" "Potencial redox (mV)"  
-axis_scale x_axis 0 40 auto  
-axis_scale y_axis 0 auto auto  
-initial_solutions true  
-start  
    #5 GRAPH_X -LA("H+")  
    10 GRAPH_X TOTAL_TIME / 60  
    20 GRAPH_Y ((-LA("e-")-3.5)*(2.303*8.314*TK)/96485)*1000  
    #22 GRAPH_Y Eh*1000-300  
-end  
-connect_simulation true
```

USER_GRAPH 4

```
-chart_title "Formación de Fe(OH)3 vs tiempo"  
-axis_titles "Tiempo" "Fe(OH)3(a) precipitado (g)"  
-axis_scale x_axis auto auto  
#-axis_scale y_axis auto auto  
-plot_concentration_vs x  
-start  
    10 GRAPH_X TOTAL_TIME/60  
    20 GRAPH_Y EQUI("Fe(OH)3(a)")*106.87  
-end
```

USER_GRAPH 5

```
-chart_title "Formación de Sulfato de Calcio vs tiempo"  
-axis_titles "tiempo" "CaSO4 precipitado (g)"  
-axis_scale x_axis auto auto  
-axis_scale y_axis 0 auto  
-plot_concentration_vs x  
-start  
    10 GRAPH_X TOTAL_TIME/60  
    20 GRAPH_Y KIN("Gypsum")*172.17  
-end
```

USER_GRAPH 6

```
chart_title "[Fe(3)] vs pH"  
axis_titles "pH" "CONCENTRACIÓN, [Fe(3)], (mg/L)"  
axis_scale x_axis 1 10 auto  
axis_scale y_axis 0 auto auto  
initial_solutions true  
start  
    10 GRAPH_Y TOT("Fe(3)")*55.45*1000 #[g/Kgw] masa de agua por el vol de la solución  
    20 GRAPH_x -LA("H+")  
-end
```



9.5.3. Código implementado en Visual Studio Code

```
import os

import csv

import time

from pasco import PASCOBLEDevice

import matplotlib.pyplot as plt

import matplotlib.animation as animation

# Conexión a los sensores PASCO

sensor1 = PASCOBLEDevice()

sensor2 = PASCOBLEDevice()

try:

    sensor1.connect_by_id('474-290') # Reemplazar con el ID de tu primer sensor

    sensor2.connect_by_id('714-353') # Reemplazar con el ID de tu segundo sensor

except Exception as e:

    print(f"Could not connect to sensors: {e}")

    exit()

# Obtener y mostrar la lista de mediciones disponibles del primer sensor

measurement_list1 = sensor1.get_measurement_list()

print("Available measurements for sensor 1:")

for measurement in measurement_list1:

    print(measurement)

# Obtener y mostrar la lista de mediciones disponibles del segundo sensor

measurement_list2 = sensor2.get_measurement_list()

print("Available measurements for sensor 2:")

for measurement in measurement_list2:

    print(measurement)
```



```
# Verificar si los sensores pueden medir pH o conductividad

if 'pH' in measurement_list1:
    measurement_name1 = 'pH'
else:
    if measurement_list1:
        measurement_name1 = measurement_list1[0]
        print(f"pH measurement not found for sensor 1. Using {measurement_name1} instead.")
    else:
        print("No available measurements found for sensor 1.")
        sensor1.disconnect()
        exit()

if 'Conductivity' in measurement_list2:
    measurement_name2 = 'Conductivity'
else:
    if measurement_list2:
        measurement_name2 = measurement_list2[0]
        print(f"Conductivity measurement not found for sensor 2. Using {measurement_name2} instead.")
    else:
        print("No available measurements found for sensor 2.")
        sensor2.disconnect()
        exit()

# Duración del muestreo en segundos
sampling_duration = 30 * 60 # 30 minutos

# Especificar la ruta absoluta para el archivo CSV y las gráficas
output_directory = 'D:\\Descargas\\Visual Studio Code'
output_file_path = os.path.join(output_directory, 'sensor_data.csv')
graph_file_path = os.path.join(output_directory, 'sensor_graph.png')
```



```
# Asegurarse de que el directorio existe
os.makedirs(output_directory, exist_ok=True)

# Crear listas para almacenar los datos de tiempo y sensor
times = []
values_pH = []
values_conductivity = []

# Configuración de las gráficas
fig, (ax1, ax2) = plt.subplots(2, 1, figsize=(10, 8))
line_pH, = ax1.plot([], [], 'r-', label='pH (Corregido)')
line_conductivity, = ax2.plot([], [], 'b-', label='Conductividad (Corregida)')

# Configuración de la gráfica de pH
ax1.set_xlabel('Time (s)')
ax1.set_ylabel('pH (Corregido)')
ax1.set_title('Medición de pH')
ax1.legend()
ax1.set_xlim(0, sampling_duration)
ax1.set_ylim(1, 12) # Limitar el rango de pH típico

# Configuración de la gráfica de Conductividad
ax2.set_xlabel('Time (s)')
ax2.set_ylabel('Conductividad (Corregida)')
ax2.set_title('Medición de Conductividad')
ax2.legend()
ax2.set_xlim(0, sampling_duration)
ax2.set_ylim(0, 16000) # Ajustar según el rango esperado
```



```
def init():  
    line_pH.set_data([], [])  
    line_conductivity.set_data([], [])  
    return line_pH, line_conductivity  
  
def update(frame):  
    elapsed_time = time.monotonic() - start  
    try:  
        # Lectura y corrección del pH  
        raw_pH = sensor1.read_data(measurement_name1)  
        corrected_pH = 1.014 * raw_pH - 0.216  
  
        values_pH.append(corrected_pH)  
  
        # Lectura y corrección de la conductividad  
        raw_conductivity = sensor2.read_data(measurement_name2)  
        corrected_conductivity = raw_conductivity * 0.308 + 158.74  
        values_conductivity.append(corrected_conductivity)  
  
        print(f"Time: {elapsed_time:.2f} s, Time: {elapsed_time:.2f}, pH Corrected: {corrected_pH}, "  
              f"Conductivity Corrected: {corrected_conductivity}")  
  
        times.append(elapsed_time)  
  
        # Actualizar los datos de las gráficas  
        line_pH.set_data(times, values_pH)  
        line_conductivity.set_data(times, values_conductivity)  
  
        writer.writerow([elapsed_time, corrected_pH, corrected_conductivity])
```



except Exception as e:

```
print(f"Error reading sensor values: {e}")
```

```
return line_pH, line_conductivity
```

```
# Abrir un archivo CSV en modo escritura
```

```
with open(output_file_path, mode='w', newline='') as file:
```

```
    writer = csv.writer(file)
```

```
    # Escribir la cabecera del CSV
```

```
    writer.writerow(['Time (s)', 'Corrected pH', 'Corrected Conductivity'])
```

```
# Registrar el tiempo de inicio
```

```
start = time.monotonic()
```

```
# Configuración de la animación
```

```
ani = animation.FuncAnimation(fig, update, frames=range(sampling_duration), init_func=init,  
blit=True, repeat=False, interval=1000)
```

```
# Mostrar las gráficas
```

```
plt.tight_layout()
```

```
plt.show()
```

```
# Guardar las gráficas como archivo de imagen
```

```
fig.savefig(graph_file_path)
```

```
print(f"Graph saved to {graph_file_path}")
```

```
# Desconexión de los sensores
```

```
sensor1.disconnect()
```

```
sensor2.disconnect()
```



```
print(f"Data saved to {output_file_path}")
```

9.5.4. Códigos PEST Solución 1, concentración 10% p/p

9.5.4.1. Archivo TPL

ptf @ # PEST fills parameters in between @ @

1.000SO4-2 + 1.000H+ = HSO4-

-Vm 8.6 0.0 -0.63 -0.247 0.161 0.0 0.0 -1.48 0.0101 0.552

-dw 1.33e-9 34 2.5 13.4

log_k 1.9791

-analytic -5.3505 0.0183412 557.2461 0 0 0

1.0000 Ca+2 + 1.0000 H2O = CaOH+ + 1.0000 H+

-dw 7.14e-10

-Vm 5.866

log_k -12.781

-analytic 1.3129826E+2 2.1418479E-2 -1.0189763E+4 -4.8224992E+1 2.703283E+5

PHASES

Portlandite

Ca(OH)2 + 2 H+ = Ca+2 + 2 H2O

log_k 22.5552

-delta_H -128.686 kJ/mol

#deltafH -986.074 kJ/mol

-analytic -8.3848e1 -1.8373e-2 9.3154e3 3.2584e1 1.4538e2

#Range 0-300

-Vm 33.056 # thermo.com.V8.R6+.tdat

#Extrapol Cp integration

#Ref RHF79

Calcite

CaCO3 + H+ = Ca+2 + HCO3-



```

log_k      1.8487
-delta_H-25.7149      kJ/mol
#   deltafH      -288.552      kcal/mol
    -analytic      -1.4978e2 -4.8370e-2 4.8974e3 6.0458e1 7.6464e1
#   Range      0-350
    -Vm      36.934
#   Extrapol      supcrt92
#   Ref      HDN+78

```

Gypsum

```

CaSO4:2H2O = Ca+2 + SO4-2 + 2 H2O
log_k      -4.4823
-delta_H-1.66746      kJ/mol
#   deltafH      -2022.69      kJ/mol
    -analytic      -2.4417e2 -8.3329e-2 5.5958e3 9.9301e1 8.7389e1
#   Range      0-300
    -Vm      74.69 # Marion+05
#   Extrapol      Cp integration
#   Ref      RHF79

```

SOLUTION 1

units mg/L

temp 22 #°C

pH 1.5

S(6) 1.0 as SO4 charge

Ca 1e-3

EQUILIBRIUM_PHASES

#Gypsum 0 0

#Portlandite 0 0



Calcite 0 0.00085728

RATES 1

Portlandite

-start

10 IF (m <= 0 and SR("Portlandite") > 0) THEN GOTO 60

15 areaunitaria= (m/m0)^0.67

17 k=@k @

18 A=@A @

19 B=0.172

20 rate=areaunitaria*k*exp((-5700/8.314472)*((1/TK)-
(1/298.15)))*(MOL("Ca+2")^A)*(MOL("H+")^B) # mol/m2/s

#40 rate = krT0*areaunitaria*(1-SR("Portlandite")) # mol/seg

50 moles= rate*TIME # moles en el tiempo

60 SAVE moles

-end

Gypsum

-start

10 z=@z @

20 omega = SR("Gypsum") # Calcula saturación relativa

#30 MESSAGE "Saturación relativa (omega): ", omega # Mensaje de depuración

#40 if omega > 1 then

50 rate = z * (1 - omega) # Solo se forma yeso si hay sobresaturación

#70 else

#80 rate = 0

#100 end if

110 moles = rate * TIME # Calculamos los moles en función del tiempo

130 SAVE moles

-end



KINETICS 1

Portlandite #Ca(OH)₂

-tol 1e-8

-m0 0.03

-m 0.03

#-parms 43.5 # (area superficial), [m²]

-runge_kutta 6

-steps 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 13.0 14.0 15.0 16.0 17.0 18.0 19.0 20.0
21.0 22.0 23.0 24.0 25.0 26.0 27.0 28.0 29.0 30.0 31.0 32.0 33.0 34.0 35.0 36.0 37.0 38.0 39.0
40.0 second

#Calcite

#-m0 0.00085728

#-m 0.00085728

#-parms 1.67e5 0.6

Gypsum

#m0 0.0

-steps 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 13.0 14.0 15.0 16.0 17.0 18.0 19.0 20.0
21.0 22.0 23.0 24.0 25.0 26.0 27.0 28.0 29.0 30.0 31.0 32.0 33.0 34.0 35.0 36.0 37.0 38.0 39.0
40.0 second

INCREMENTAL_REACTIONS false

SELECTED_OUTPUT; -file case.prn; -reset false

USER_PUNCH

-start

headings Specific_Conductance

10 punch SC

-end



END

9.5.4.2. Archivo case

* control data

restart estimation

3 40 1 0 1

1 1 single point 1 0 0

10 2 0.3 0.03 10

3 3 0.001

0.1

200 0.001 3 3 0.01 3

1 1 1

* parameter groups

cinetica relative 1e-2 0.000001 switch 2 parabolic

* parameter data

#param_name,type, initial, min, max, ...

k none relative 0.0063 0.00001 100 cinetica 1.0 0.0 1

A none relative 0.089 0.00001 100 cinetica 1.0 0.0 1

z none relative 0.073 0.0000001 100 cinetica 1.0 0.0 1

* observation groups

group_1

* observation data

obs_name, value, weight, group no

obs1 14153 1 group_1

obs2 14125 1 group_1

obs3 9807 1 group_1

obs4 8760 1 group_1



obs5 8677 1 group_1
obs6 8076 1 group_1
obs7 3949 1 group_1
obs8 3909 1 group_1
obs9 3789 1 group_1
obs10 3611 1 group_1
obs11 3387 1 group_1
obs12 3378 1 group_1
obs13 3362 1 group_1
obs14 3333 1 group_1
obs15 3305 1 group_1
obs16 3306.7 1 group_1
obs17 3308 1 group_1
obs18 3310 1 group_1
obs19 3321 1 group_1
obs20 3326.5 1 group_1
obs21 3329 1 group_1
obs22 3329 1 group_1
obs23 3347 1 group_1
obs24 3345.6 1 group_1
obs25 3346 1 group_1
obs26 3351 1 group_1
obs27 3363 1 group_1
obs28 3370 1 group_1
obs29 3369 1 group_1
obs30 3378 1 group_1
obs31 3385.6 1 group_1
obs32 3389 1 group_1
obs33 3383 1 group_1
obs34 3388 1 group_1



obs35 3392.5 1 group_1

obs36 3391.5 1 group_1

obs37 3396.3 1 group_1

obs38 3401 1 group_1

obs39 3399 1 group_1

obs40 3399.3 1 group_1

* model command line

phreeqc.bat case.phrq case.out C:/phreeqc/database/phreeqc.dat scr.out

* model input/output

case.tpl case.phrq

case.ins case.prn

* prior information



9.5.5. Códigos PEST Solución 2, concentración 10% p/p

9.5.5.1. Archivo TPL

ptf @ # PEST fills parameters in between @ @

1.000SO4-2 +1.000H+ = HSO4-

-Vm 8.6 0.0 -0.63 -0.247 0.161 0.0 0.0 -1.48 0.0101 0.552

-dw 1.33e-9 34 2.5 13.4

log_k 1.9791

-analytic -5.3505 0.0183412 557.2461 0 0 0

1.0000 Ca+2 + 1.0000 H2O = CaOH+ + 1.0000 H+

-dw 7.14e-10

-Vm 5.866

log_k -12.781

-analytic 1.3129826E+2 2.1418479E-2 -1.0189763E+4 -4.8224992E+1 2.703283E+5

PHASES

Portlandite

Ca(OH)2 + 2 H+ = Ca+2 + 2 H2O

log_k 22.5552

-delta_H -128.686 kJ/mol

#deltafH -986.074 kJ/mol

-analytic -8.3848e1 -1.8373e-2 9.3154e3 3.2584e1 1.4538e2

#Range 0-300

-Vm 33.056 # thermo.com.V8.R6+.tdat

#Extrapol Cp integration

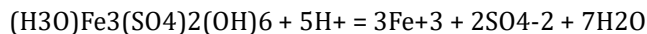
#Ref RHF79

Fe(OH)3(a)

Fe(OH)3 + 3 H+ = Fe+3 + 3 H2O

log_k 5.6556





log_k -5.139 #-12.1

#delta_h -230.748 kJ

SOLUTION 1 # H2SO4 + Agua + Fe+3

units mg/L

temp 23 #°C

pH 1.6

Fe(3) 2950 #2950 arrojan las diluciones

Fe(2) 1e-04

S(6) 1.0 as SO4 charge

Ca 1e-3

EQUILIBRIUM_PHASES

Fe(OH)3(a) 0 0

Calcite 0 0.0046

KINETICS 1

Portlandite #Ca(OH)2

-tol 1e-8

-m0 0.11113

-m 0.11113

#-parms 43.5

-steps 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 10.0 14.0 16.0 20.0 23.0 36.0 50.0 75.0 90.0 110.0 135.0 159.0
180.0 200.0 220.0 246.0 258.0 270.0 300.0 350.0 400.0 500.0 600.0 750.0 1000.0 1324.0 2000.0
2200.0 2485.0 second

Gypsum

#m0 0.0

-steps 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 10.0 14.0 16.0 20.0 23.0 36.0 50.0 75.0 90.0 110.0 135.0 159.0
180.0 200.0 220.0 246.0 258.0 270.0 300.0 350.0 400.0 500.0 600.0 750.0 1000.0 1324.0 2000.0
2200.0 2485.0 second



RATES 1

Portlandite

-start

10 IF (m <= 0 and SR("Portlandite") > 0) THEN GOTO 60

15 areaunitaria= (m/m0)^0.67

16 k=@k @

17 A=0.878252

18 B=0.172

20 rate=areaunitaria*k*exp((-5700/8.314472)*((1/TK)-(1/298.15)))*(MOL("Ca+2")^A)*MOL("H+")^B
mol/m2/s

#40 rate = krT0*areaunitaria*(1-SR("Portlandite")) # mol/seg

50 moles= rate*TIME # moles en el tiempo

60 SAVE moles

-end

Gypsum

-start

10 z=@z @

20 omega = SR("Gypsum") # Calcula saturación relativa

50 rate = z * (1 - omega) # Solo se forma yeso si hay sobresaturación

110 moles = rate * TIME # Calculamos los moles en función del tiempo

130 SAVE moles # Guardamos los moles generados por la reacción

-end

INCREMENTAL_REACTIONS false

SELECTED_OUTPUT; -file case.prn; -reset false

USER_PUNCH

-start



-headings Specific_Conductance

10 PUNCH SC #-LA("H+")

-end

END

9.5.5.2. Archivo case

* control data

restart estimation

2 36 1 0 1

1 1 single point 1 0 0

10 2 0.3 0.03 10

3 3 0.001

0.1

200 0.001 3 3 0.01 3

1 1 1

* parameter groups

cinetica relative 1e-2 0.000001 switch 2 parabolic

* parameter data

#param_name,type, initial, min, max, ...

k none relative 0.00328 0.00000000000000000001 10000.0 cinetica 1.0 0.0 1

z none relative 0.000000384 0.00000000000000000001 10000.0 cinetica 1.0 0.0 1

* observation groups

group_1

* observation data

obs_name, value, weight, group no

obs1 12455.6 1 group_1



obs2 12305.6 1 group_1
obs3 12133.5 1 group_1
obs4 11319.4 1 group_1
obs5 10117.6 1 group_1
obs6 8691.7 1 group_1
obs7 7505 1 group_1
obs8 7088 1 group_1
obs9 7336.9 1 group_1
obs10 7706.6 1 group_1
obs11 7951.1 1 group_1
obs12 8068.7 1 group_1
obs13 8007.7 1 group_1
obs14 7928.6 1 group_1
obs15 7785.6 1 group_1
obs16 7673.7 1 group_1
obs17 7516 1 group_1
obs18 7279.1 1 group_1
obs19 6990 1 group_1
obs20 6729 1 group_1
obs21 6518 1 group_1
obs22 6281.2 1 group_1
obs23 6004.1 1 group_1
obs24 5869.4 1 group_1
obs25 5763.6 1 group_1
obs26 5475.8 1 group_1
obs27 5049.1 1 group_1
obs28 4735.7 1 group_1
obs29 4216.3 1 group_1
obs30 3920.4 1 group_1
obs31 3596.5 1 group_1



obs32 3254.3 1 group_1

obs33 3000.0 1 group_1

obs34 2714.5 1 group_1

obs35 2660.0 1 group_1

obs36 2600.0 1 group_1

* model command line

phreeqc.bat case.phrq case.out C:/phreeqc/database/phreeqc.dat scr.out

* model input/output

case.tpl case.phrq

case.ins case.prn

* prior information

9.5.6. Conversión de volumen añadido de lechada de cal a moles

9.5.6.1. Solución 1, concentración 10% p/p CaO en lechada de cal

Volumen agregado de Ca(OH)_2	20 cm^3
Peso molecular Ca(OH)_2	74.09 g/mol
Ley de óxido de calcio	0.96
Concentración CaO en lechada	0.1
Densidad de pulpa	1.059
Moles de Ca(OH)_2	0.0274

Volumen agregado Ca(OH)_2	20 cm^3
Peso molecular Ca(OH)_2	74.09 g/mol
Proporción de calcita	0.03
Concentración lechada	0.1
Densidad de pulpa	1.059
Moles de CaCO_3	0.000857



9.5.6.2. Solución 2, concentración 10% p/p CaO en lechada de cal

Volumen agregado de Ca(OH)_2	80 cm^3
Peso molecular Ca(OH)_2	74.09 g/mol
Ley de óxido de calcio	0.96
Concentración CaO en lechada	0.1
Densidad de pulpa	1.059
Moles de Ca(OH)_2	0.1097

Volumen agregado Ca(OH)_2	80 cm^3
Peso molecular Ca(OH)_2	74.09 g/mol
Proporción de calcita	0.03
Concentración lechada	0.1
Densidad de pulpa	1.059
Moles de CaCO_3	0.00343

9.5.6.3. Solución 2, concentración 5% p/p CaO en lechada de cal

Volumen agregado de Ca(OH)_2	170 cm^3
Peso molecular Ca(OH)_2	74.09 g/mol
Ley de óxido de calcio	0.96
Concentración CaO en lechada	0.05
Densidad de pulpa	1.028
Moles de Ca(OH)_2	0.113

Volumen agregado Ca(OH)_2	170 cm^3
Peso molecular Ca(OH)_2	74.09 g/mol
Proporción de calcita	0.03
Concentración lechada	0.05
Densidad de pulpa	1.028
Moles de CaCO_3	0.00354