

Desarrollo de software para el estudio del equilibrio químico en sistemas hidrometalúrgicos

Carlos Andres Tobar Cañas

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero metalúrgico

Modalidad práctica en docencia

Directora

Dra. Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2023

Agradecimientos

A la profesora Elcy María Córdoba Tuta, por su apoyo y amplia retroalimentación desde el inicio del proyecto.

A mi amigo Álvaro Andrés Cano, por su amistad y compañía durante la carrera.

Tabla de Contenido

| | |
|---|----|
| Introducción | 1 |
| 1. Objetivos..... | 3 |
| 2. Fundamentación teórica..... | 4 |
| 2.1 Velocidad de reacción y equilibrio químico | 4 |
| 2.2 Diagramas de distribución de especies (DDE) | 5 |
| 2.3 Diagramas de variable fundamental (DVF)..... | 7 |
| 3. Metodología..... | 10 |
| 3.1 Determinación de variables y relaciones críticas para la construcción del programa..... | 10 |
| 3.2 Implementación de variables y relaciones críticas para la construcción del programa..... | 10 |
| 3.3 Simulación de casos de estudio en la hidrometalurgia | 11 |
| 3.4 Comprobación de resultados mediante la revisión y comparación de literatura existente..... | 11 |
| 4. Resultados..... | 12 |
| 4.1 Determinación de las variables y relaciones críticas para la construcción del programa..... | 12 |
| 4.1.1 Variables y relaciones del diagrama de distribución de especies (DDE) | 12 |
| 4.1.2 Variables y relaciones críticas del diagrama de variable fundamental (DVF) . | 15 |
| 4.2 Implementación de las variables y relaciones críticas en el lenguaje de programación..... | 16 |

| | |
|--|----|
| SOFTWARE EDUCATIVO | 4 |
| 4.2.1 Diagramas de flujo para la determinación de fracciones molares | 16 |
| 4.2.2 Diagrama de flujo para la determinación de logaritmos de concentración..... | 18 |
| 4.2.3 Diagrama de flujo para la generación de gráficas..... | 19 |
| 4.2.4 Pseudocódigo determinador de fracciones molares | 20 |
| 4.2.5 Pseudocódigo determinador de logaritmos de concentración..... | 21 |
| 4.2.6 Pseudocódigo graficador de resultados..... | 21 |
| 4.2.7 Programa calculador de fracciones molares | 22 |
| 4.2.8 Programa calculador de logaritmos de concentración | 23 |
| 4.2.9 Programa graficador de datos | 23 |
| 4.3 Simulación de casos de estudio en la hidrometalurgia | 24 |
| 4.3.1 Simulación del equilibrio químico de una solución de ácido fosfórico..... | 24 |
| 4.3.2 Simulación de complejación de cobre en solución de amoniaco..... | 27 |
| 4.4 Comprobación de resultados mediante la revisión y comparación de literatura existente.. | 29 |
| 4.4.1 Comparación 1: Estudio de la volatilización del HCN en relaves de lixiviación de mineral de oro | 30 |
| 4.4.2 Comparación 2: Revelando y dilucidando los mecanismos de especiación química del plomo y níquel para la adsorción sobre zeolita en soluciones acuosas..... | 31 |
| 5. Conclusiones..... | 35 |
| 6. Recomendaciones | 36 |
| Referencias bibliográficas | 37 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama de distribución de especies. | 6 |
| Figura 2. Diagrama de variable fundamental..... | 7 |
| Figura 3. Diagrama de flujo para determinación de fracciones molares. | 17 |
| Figura 4. Diagrama de flujo para la determinación de logaritmos de concentración. | 18 |
| Figura 5. Diagrama de flujo para la generación de gráficas. | 19 |
| Figura 6. Pseudocódigo determinador de fracciones molares. | 20 |
| Figura 7. Pseudocódigo determinador de logaritmos de concentración. | 21 |
| Figura 8. Pseudocódigo graficador de datos. | 21 |
| Figura 9. Programa determinador de fracciones molares. | 22 |
| Figura 10. Programa calculador de logaritmos de concentración. | 23 |
| Figura 11. Programa graficador de datos. | 23 |
| Figura 12. Diagrama de distribución de especies, solución de ácido fosfórico. | 25 |
| Figura 13. Diagrama de variable fundamental, solución de ácido fosfórico. | 26 |
| Figura 14. Código de graficación de diagramas. | 26 |
| Figura 15. Diagrama de distribución de especies, sistema cobre-amoniaco..... | 28 |
| Figura 16. Diagrama de variable fundamental, sistema cobre-amoniaco. | 28 |
| Figura 17. Programa simulador del sistema cobre-amoniaco. | 29 |
| Figura 18. Comparación de diagramas de distribución, solución de cianuro. | 30 |
| Figura 19. Diagrama de distribución, solución de plomo. | 32 |
| Figura 20. Constantes de equilibrio para sistema Cu-NH ₃ | 43 |
| Figura 21. constantes de equilibrio para Pb y Ni. | 43 |

Lista de apéndices

Apéndice A: Código del programa.....40

Apéndice B: Aclaración respecto al uso de constantes de equilibrio.....41

Resumen

Título: Desarrollo de software para el estudio del equilibrio químico en sistemas hidrometalúrgicos *

Autor: Carlos Andres Tobar Cañas **

Palabras Clave: Software, Equilibrio químico, Diagramas.

Descripción:

Este proyecto consistió en el desarrollo de un software para el estudio del equilibrio químico en el área de la hidrometalurgia, facilitando el entendimiento fundamental de estos sistemas mediante el uso de diagramas y ofreciendo una alternativa viable para la determinación, construcción y visualización de algunos diagramas asociados al equilibrio químico.

Se desarrollaron programas que calculan las fracciones molares y logaritmos de concentración en base a ecuaciones definidas a partir de la ley de acción de masas, organizados en diagramas de flujo y definidos mediante pseudocódigos.

El programa desarrollado permitió determinar las fracciones molares en un sistema acuoso en función del pH y mostrar los resultados de forma gráfica en diagramas de distribución de especies (DDE), también permitió calcular logaritmos de concentración y generar diagramas de variable fundamental (DVF).

El programa se evaluó de forma visual mediante la simulación de casos de estudio en el área de la hidrometalurgia y la comparación de resultados gráficos frente a literatura existente.

* Trabajo de grado

** Facultad de Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Abstract

Title: Development of software for the study of chemical equilibrium in hydrometallurgical systems *

Autor: Carlos Andres Tobar Cañas **

Keywords: Software, Chemical equilibrium, Diagrams.

Description:

This project consisted of the development of a software for the study of chemical equilibrium in the area of hydrometallurgy, facilitating the fundamental understanding of these systems through the use of diagrams and offering a viable alternative for the determination, construction and visualization of some diagrams associated with chemical equilibrium.

Programs were developed that calculate mole fractions and logarithms of concentration based on equations defined from the law of mass action, organized in flow diagrams and defined by means of pseudocodes.

The program developed allowed determining the mole fractions in an aqueous system as a function of pH and displaying the results graphically in species distribution diagrams (SDD), as well as calculating logarithms of concentration and generating fundamental variable diagrams (FVD).

The program was visually evaluated by simulating case studies in hydrometallurgy and comparing graphical results against existing literature.

* Graduate work

** Facultad de Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Elcy María Córdoba Tuta. PhD in Ciencia y Tecnología de Materiales.

Introducción

El uso de tecnologías de información y comunicación (TIC) enfocadas a la enseñanza se han transformado en una parte fundamental del proceso de aprendizaje en instituciones educativas de todos los niveles, representando una porción importante del contenido en múltiples programas educativos y actuando como catalizador en los procesos de enseñanza y aprendizaje, ofreciendo una serie de beneficios tanto directos como indirectos en diversas ramas del proceso académico, los cuales se pueden observar de forma cuantitativa en la mejora del rendimiento estudiantil (Molina, & otros, 2019).

En el ámbito educativo, el uso de software tiene como objetivos principales la transmisión de conocimiento mediante la interacción persona-máquina, la resolución de problemas puntuales y el aumento en el nivel de profundidad de conceptos adquiridos por los estudiantes. Estos objetivos presentan una serie de inconvenientes, entre estos, la motivación por parte de los estudiantes para el uso de estas herramientas, el uso de un modelo pedagógico compatible con herramientas TIC y la subestimación del potencial educativo de estas herramientas informáticas (González & otros, 2005).

Por lo general, el software usado en instituciones de educación superior es de tipo empresarial, enfocado al uso y manejo por parte de especialistas en cada una de sus respectivas áreas, sin embargo, no tienen por lo general capacidades adicionales en el área de la educación más allá de la resolución de problemas y ajuste de procesos, dejando las operaciones principales y la mecánica interna del programa ocultas a los usuarios (Lage & Garcia-Martinez, 2007).

Debido a esto, diversos grupos e investigadores se han dado a la tarea de desarrollar sus propios programas de software especializado con el objetivo de solventar las problemáticas asociadas a la falta de recursos y la escasez de software especializado en sus áreas de trabajo, fomentando de forma paralela el interés por las asignaturas y mejorando el rendimiento de los estudiantes que desarrollan e interactúan con este tipo de herramientas digitales (Aguilar-Meléndez & otros, 2019).

Actualmente existe una amplia gama de software de carácter didáctico, abarcando diversas áreas y para usuarios con diversos niveles de preparación, sin embargo, la existencia de software especializado con fines educativos para el área de la metalurgia es escasa, y las opciones disponibles a estudiantes presentan unos costos asociados a la adquisición de licencias bastante elevados, por lo que el objetivo de este trabajo fue desarrollar un programa enfocado al estudio del equilibrio químico en el área de la hidrometalurgia.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general:

- Desarrollar un programa para el estudio del equilibrio químico de especies en solución en sistemas enfocados a la hidrometalurgia.

1.2 Objetivos secundarios:

- Determinar las variables y relaciones críticas para la construcción del programa.
- Implementar las variables y relaciones seleccionadas en un lenguaje de programación.
- Simular casos de estudio en la hidrometalurgia.
- Comprobar resultados mediante la revisión y comparación de literatura existente.

2. Fundamentación teórica

A continuación, se presentan brevemente los conceptos teóricos del equilibrio químico usados para el desarrollo del presente trabajo.

2.1 Velocidad de reacción y equilibrio químico

La velocidad de reacción es la velocidad a la cual cambia la concentración de una especie química en reacción, para una reacción de especies arbitrarias dada por la ecuación (1):



En donde A, B, C y D representan las diferentes especies de la reacción y a, b, c y d sus respectivos coeficientes estequiométricos,

Las velocidades de descomposición y generación, en función de sus concentraciones, está dada por las ecuaciones (2) y (3):

$$v_d = k_d[A]^a[B]^b \quad (2)$$

$$v_g = k_g[C]^c[D]^d \quad (3)$$

Donde v corresponde a las velocidades de reacción, k corresponde a las constantes cinéticas y los subíndices d y g indican si ocurren en descomposición o generación, respectivamente.

La velocidad real de reacción está dada por la resta de estas velocidades, como se observa en la ecuación (4):

$$v_r = v_d - v_g = k_d[A]^a[B]^b - k_g[C]^c[D]^d \quad (4)$$

Donde v_r corresponde a la velocidad general de reacción.

Si las velocidades de descomposición y generación de especies son iguales, el sistema alcanza el equilibrio químico y se puede reducir la ecuación anterior, como se observa en la ecuación (5):

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_g} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad (5)$$

Donde K_{eq} representa la constante de equilibrio químico para la reacción y los subíndices eq indican que estas concentraciones se encuentran en equilibrio, por tanto, la ecuación (5) es igual a la ley de acción de masas, la cual establece que las velocidades de reacción son directamente proporcionales a la concentración de los reactantes (Koudriavtsev & otros, 2001), esta ecuación también implica que la cantidad de especies generadas es igual a la cantidad de especies consumidas en cualquier tiempo dado posterior al tiempo crítico de equilibrio de la reacción (Arnaut, 2021).

Al encontrar las proporciones de las especies en equilibrio en un sistema, es posible usar esta información para la construcción de diagramas que reflejen la evolución del sistema al modificar alguna de sus variables (Pardue, 2019).

Entre los diagramas que se pueden construir a partir de información del equilibrio químico, se encuentran los diagramas de distribución de especies (DDE) y los diagramas de variable fundamental (DVF).

2.2 Diagramas de distribución de especies (DDE)

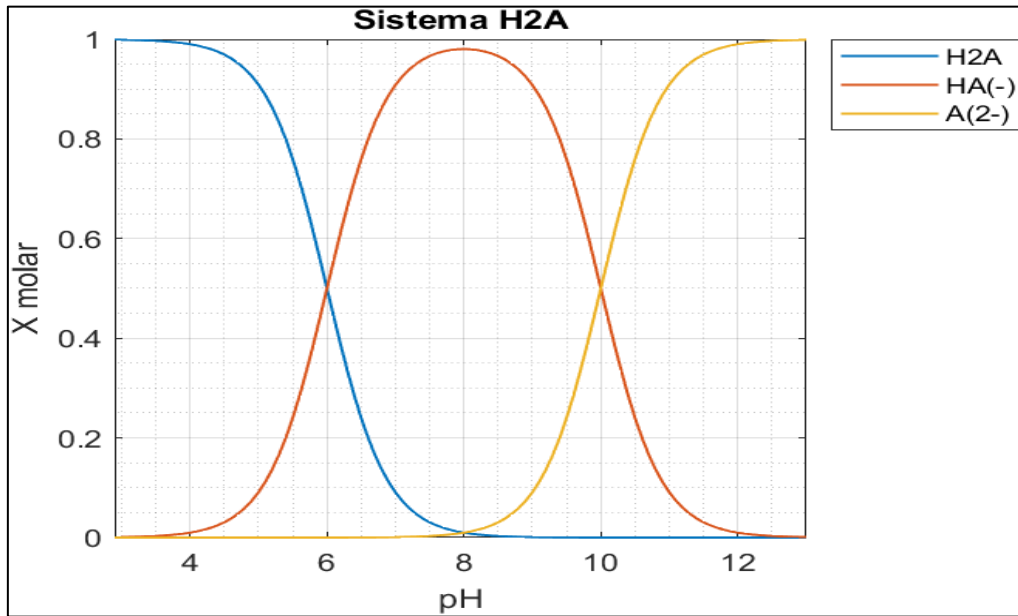
Los diagramas de distribución de especies son diagramas que permiten determinar la fracción molar de las especies involucradas en un sistema acuoso a partir de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas y de su relación con las otras especies presentes en el sistema (Pardue, 2019)(Free, 2022).

En su forma más básica, los diagramas de distribución de especies se construyen a partir de la ecuación de fracciones molares, como se observa en la ecuación (6):

$$X_i = \frac{n_i}{n_{totales}} \quad (6)$$

Donde X_i representa la fracción molar de la especie i , n_i representa las moles de la especie i presentes en el sistema y $n_{totales}$ representa las moles totales del sistema. En la figura 1, es posible observar el diagrama de distribución de especies para un ácido diprótico débil H_2A , el cual libera sus protones en dos etapas, determinadas por la constante de equilibrio y el pH de la solución:

Figura 1. Diagrama de distribución de especies.



En la figura 1 se observa el pH como variable en el eje horizontal y la fracción molar como variable en el eje vertical, la cual va desde 0 hasta 1, debido a que la suma de las fracciones debe dar como resultado 1 o el 100%, también se puede observar que, al

variar los valores de pH, varían las fracciones molares de las distintas especies del sistema.

2.3 Diagramas de variable fundamental (DVF)

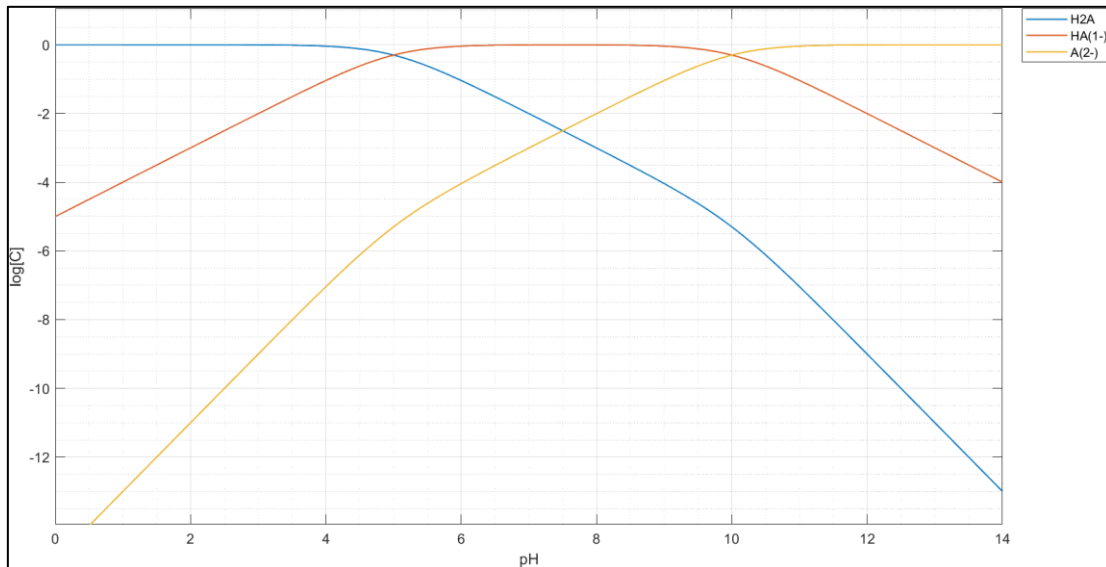
Los diagramas de variable fundamental son diagramas que permiten determinar la concentración de las especies a partir de sus constantes de equilibrio, la concentración inicial de las especies y el pH del sistema (Scholz & Kahlert, 2019)(Free, 2022).

Estos diagramas se obtienen a partir de las fracciones molares de las especies del sistema, las cuales son multiplicadas por su concentración inicial y evaluando el logaritmo de este producto, como se observa en la ecuación (7):

$$pC_i = \text{Log}_{10}(X_i * C_{inicial}) \quad (7)$$

Donde pC_i representa el logaritmo de la concentración de la especie i , X_i representa la fracción molar de la especie i y $C_{inicial}$ representa la concentración inicial del reactante. En la figura 2, se observa un ejemplo de diagrama de variable fundamental para el ácido diprótico débil H_2A del apartado anterior, en donde se puede observar la variación en el logaritmo de la concentración de las especies al variar el pH del sistema:

Figura 2. *Diagrama de variable fundamental.*



En la figura 2 se puede observar al pH como variable del eje horizontal y el logaritmo de las concentraciones de equilibrio como variable del eje vertical, también se puede observar la variación en la estabilidad de las distintas especies en solución al variar el pH del sistema.

Estos diagramas presentan la ventaja de que permiten establecer qué especie es predominante bajo ciertas condiciones y en qué proporción, al compararlos con los diagramas de distribución de especies, en los que es posible determinar la especie dominante de forma visual, pero se dificulta visualizar la proporción entre especies minoritarias.

Tanto los diagramas de distribución de especies como los diagramas de variable fundamental son usados de forma extensiva en el área de la hidrometalurgia, debido a que permiten determinar de forma visual el comportamiento de metales y no metales en sistemas acuosos de interés (Scholz & Kahlert, 2019)(Free, 2022)(Vignes, 2011).

Sin embargo, construir estos diagramas de forma manual resulta en un proceso largo, tedioso y propenso a errores de cálculo, esto es particularmente frecuente en estudiantes que recientemente se enfrenten a estos diagramas en el área de la hidrometalurgia, en donde las operaciones repetitivas y valores puntuales representan una barrera para la adquisición de conocimientos fundamentales y relevantes del área hidrometalúrgica.

3. Metodología

A continuación, se presenta la metodología usada para la construcción del programa y desarrollo de los objetivos propuestos.

3.1 Determinación de variables y relaciones críticas para la construcción del programa

Las variables críticas determinadas para la construcción del programa son las constantes de equilibrio, la concentración de la especie indicadora, la dirección de reacción y la concentración inicial, las relaciones determinadas son las fracciones molares modificadas y el logaritmo de concentración de estas fracciones

Estas variables y relaciones críticas fueron determinadas mediante las ecuaciones del equilibrio químico presentadas en el marco teórico, realizando las transformaciones matemáticas necesarias a la ecuación de la ley de acción de masas, con el objetivo de disminuir las variables introducidas por el usuario y facilitar su implementación computacional.

Este procedimiento se encuentra limitado a reacciones en equilibrio y de comportamiento ideal, en donde las moléculas ganan o pierden la misma especie de forma sucesiva, la ganancia y pérdida se da de forma individual y de tal forma que la molécula que participa en todas las reacciones puede asumirse como la especie variable.

3.2 Implementación de variables y relaciones críticas para la construcción del programa

Para la implementación de las variables y relaciones críticas determinadas en el paso anterior, se recurre al uso de diagramas de flujo, con el objetivo de separar las tareas

a realizar e identificar sus componentes fundamentales, posteriormente se realiza la especificación e integración de los componentes de estos bloques de tarea mediante el uso de pseudocódigos y finalmente se implementan bajo un único programa en el software de programación MATLAB, usando las funciones y estructuras computacionales propias de este lenguaje de programación para la implementación de los pseudocódigos experimentales generados previamente en un formato práctico y entendible para el usuario.

3.3 Simulación de casos de estudio en la hidrometalurgia

Para la simulación de casos de estudio, se selecciona el sistema del ácido fosfórico como ejemplo clásico para la simulación del equilibrio químico en sistemas acuosos y el sistema cobre – amoniaco, como ejemplo de aplicaciones a sistemas de mayor complejidad y en el que la variable independiente es diferente a la concentración de hidrógeno, con el objetivo de demostrar su utilidad como herramienta visual en el estudio de estos sistemas.

3.4 Comprobación de resultados mediante la revisión y comparación de literatura existente

Para la comprobación de resultados, se realiza la revisión de dos artículos científicos en el área de la hidrometalurgia (Dobrosz-Gómez & otros, 2017)(Khan & otros, 2014), en los cuales el uso de diagramas de equilibrio químico permite explicar fenómenos que ocurren en los sistemas investigados.

4. Resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en base a la metodología propuesta.

4.1 Determinación de las variables y relaciones críticas para la construcción del programa

Las variables y relaciones críticas fueron obtenidas para su implementación en el lenguaje de programación MATLAB, tanto para la generación de diagramas de distribución de especies como para diagramas de variable fundamental.

4.1.1 Variables y relaciones del diagrama de distribución de especies (DDE)

El diagrama de distribución de especies se construye en base a la dependencia de las fracciones molares frente a una variable de cambio en el sistema, para el caso más básico se tiene la ecuación general de fracciones molares en la ecuación (6), sin embargo, esta ecuación no especifica la dependencia frente a variables del sistema ni las relaciones entre las diferentes especies.

Para determinar estas variables y relaciones se selecciona una reacción química hipotética:



En donde A corresponde a la especie de interés, I corresponde a la especie indicadora o variable del sistema, n corresponde a la valencia de las especies y K corresponde a la constante de equilibrio del sistema.

Con esta información, es posible escribir una ecuación equivalente bajo la ley de acción de masas:

$$K = \frac{[A^{-n}][I^{+n}]}{[IA]} \quad (9)$$

También es posible escribir las ecuaciones para las fracciones molares de las especies de interés:

$$X_{IA} = \frac{[IA]}{[IA] + [A^{-n}]} \quad (10)$$

$$X_{A^{-n}} = \frac{[A^{-n}]}{[IA] + [A^{-n}]} \quad (11)$$

Al reescribir la ecuación (9) de forma que una de las variables de interés esté en función de la otra:

$$[A^{-n}] = \frac{K[IA]}{[I^{+n}]} \quad (12)$$

La ecuación (12) puede ser reemplazada en las ecuaciones de fracciones molares:

$$X_{IA} = \frac{[IA]}{[IA] + \frac{K[IA]}{[I^{-n}]}} \quad (13)$$

$$X_{A^{-n}} = \frac{\frac{K[IA]}{[I^{+n}]}}{[IA] + \frac{K[IA]}{[I^{+n}]}} \quad (14)$$

Como la especie IA aparece en todos los términos del numerador y denominador de ambas ecuaciones, puede ser factorizada y eliminada:

$$X_{IA} = \frac{1}{1 + \frac{K}{[I^{-n}]}} \quad (15)$$

$$X_{A^{-n}} = \frac{\frac{K}{[I^{+n}]}}{1 + \frac{K}{[I^{+n}]}} \quad (16)$$

De esta forma, es posible obtener las fracciones molares de las especies de interés en función de la concentración de la especie indicadora y de la constante de equilibrio.

Este procedimiento aplica también para reacciones en la que ocurre ganancia de especies:

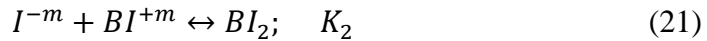
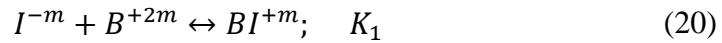


Obteniendo como resultado:

$$X_{B^{+m}} = \frac{1}{1 + K[I^{-m}]} \quad (18)$$

$$X_{BI} = \frac{K[I^{-m}]}{1 + K[I^{-m}]} \quad (19)$$

También aplica para reacciones sucesivas, tanto en ganancia como en pérdida de especies:



Obteniendo como resultado:

$$X_{B^{+2m}} = \frac{1}{1 + K_1[I^{-m}] + K_1K_2[I^{-m}]^2} \quad (22)$$

$$X_{BI^{+m}} = \frac{K_1[I^{-m}]}{1 + K_1[I^{-m}] + K_1K_2[I^{-m}]^2} \quad (23)$$

$$X_{BI_2} = \frac{K_1K_2[I^{-m}]^2}{1 + K_1[I^{-m}] + K_1K_2[I^{-m}]^2} \quad (24)$$

De esta forma, la ecuación general para la determinación de las fracciones molares está dada por:

$$X_i = \frac{H_i}{\sum_{i=0}^n H_i}; \quad H_i = ([I^m]^i)^D \prod_{j=0}^n K_j \quad (25)$$

Donde H_i representa el coeficiente de la especie i , K_j representa las constantes de equilibrio, I^m representa la especie indicadora de valencia m , n representa el número de reacciones que ocurren en el sistema, D representa la dirección de reacción y X_i representa la fracción molar de la especie i .

Este procedimiento se encuentra limitado a reacciones en equilibrio, en donde las moléculas ganan o pierden la misma especie de forma sucesiva, la ganancia y pérdida se da de forma individual y de tal forma que la molécula que participa en todas las reacciones puede asumirse como la especie variable.

4.1.2 Variables y relaciones críticas del diagrama de variable fundamental (DVF)

Los diagramas de variable fundamental se construyen en base al logaritmo de la concentración de las especies de interés en el sistema según la ecuación:

$$pC_{eq} = \text{Log}_{10}(X_i * C_{inicial}) \quad (26)$$

Donde se puede observar que las variables críticas para la determinación de los logaritmos de concentración son las fracciones molares de las especies en el sistema, la cual puede ser calculada en base a la ecuación (25) y la concentración inicial, dato que es conocido o que puede ser asumido por el usuario.

Debido a que el método de determinación de fracciones molares está basado en la ecuación (25), las limitaciones asociadas al procedimiento de determinación de fracciones molares también aplican en este caso.

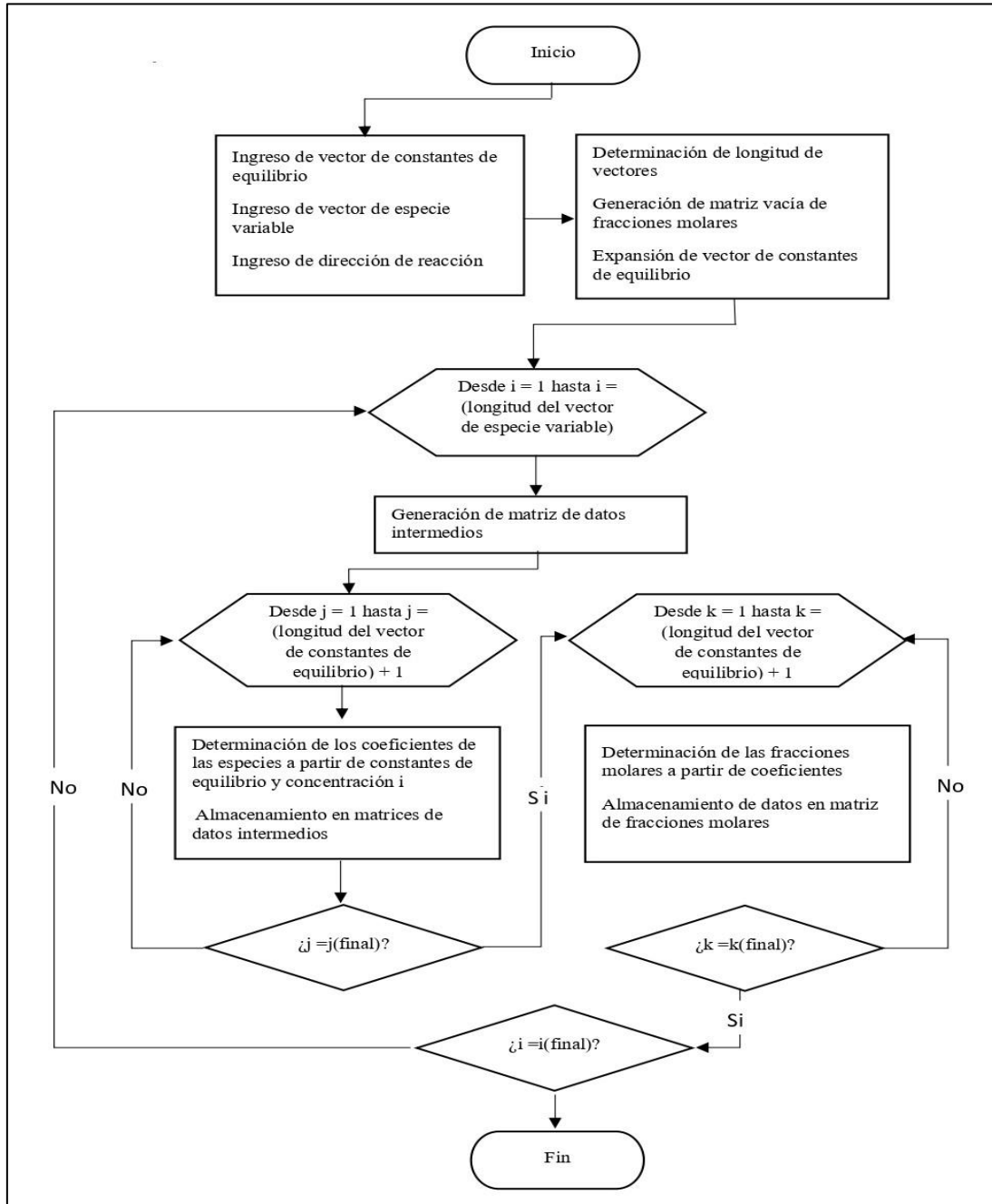
4.2 Implementación de las variables y relaciones críticas en el lenguaje de programación

A continuación, se presenta la implementación de las variables y relaciones obtenidas mediante el apoyo de diagramas de flujo, pseudocódigos y la integración de las estructuras desarrolladas en el lenguaje de programación MATLAB.

4.2.1 Diagramas de flujo para la determinación de fracciones molares

Usando las variables y relaciones obtenidas en las secciones 4.1.1 y 4.1.2, es posible construir un diagrama de flujo, como se observa en la figura 3, en donde se ilustra la necesidad de implementar ciclos iterativos cuyo propósito es mantener y actualizar el contador dependiente del vector variable, actualizar los coeficientes de las especies, evaluar las fracciones molares y almacenar los datos en la estructura de interés.

Figura 3. Diagrama de flujo para determinación de fracciones molares.

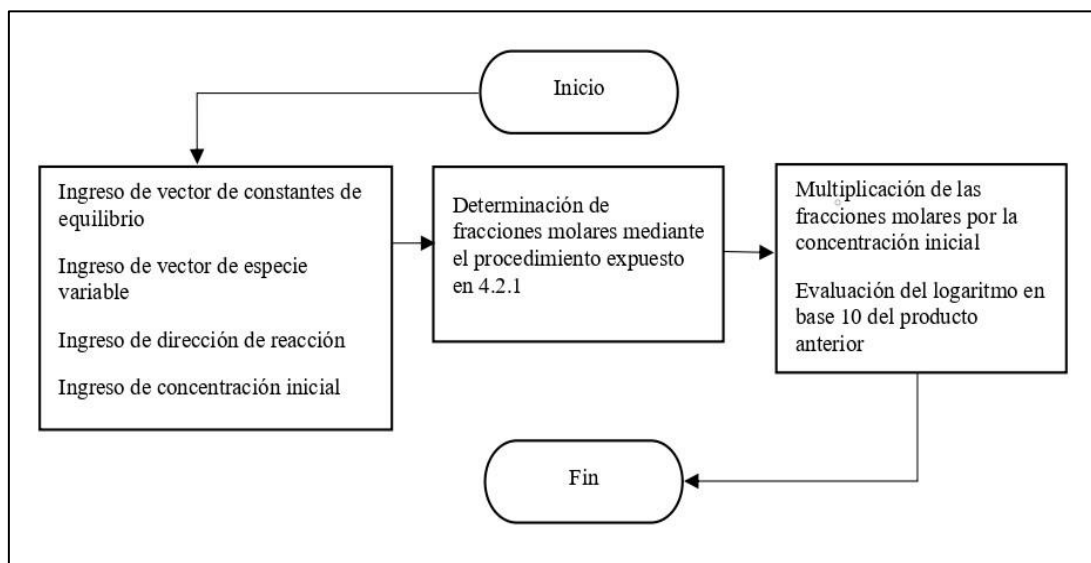


También es posible observar que en la figura 3 no están totalmente especificados los pasos para la obtención de estos datos, por lo que resulta necesario la especificación de los pasos necesarios mediante el uso de pseudocódigos.

4.2.2 Diagrama de flujo para la determinación de logaritmos de concentración

Uno de los requisitos para la determinación de logaritmos de concentración se basa en conocer la concentración de fracciones molares, este procedimiento puede facilitarse al delegar esta tarea a un programa en donde se implemente el procedimiento expuesto en el apartado anterior, como se puede observar en la figura 4:

Figura 4. Diagrama de flujo para la determinación de logaritmos de concentración.

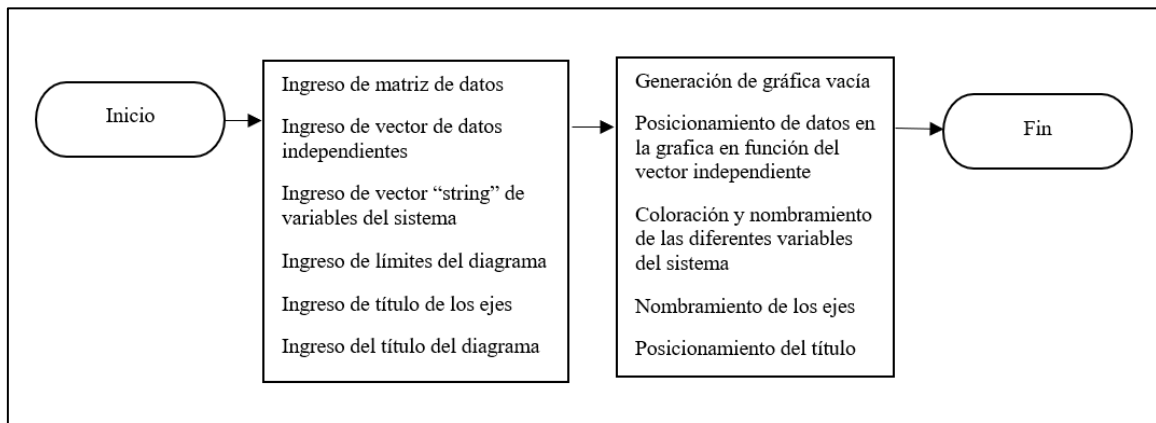


En la figura 4 se observa un algoritmo para la determinación de logaritmos de concentración mediante la obtención de fracciones molares, la multiplicación de estas fracciones por la concentración inicial y la posterior evaluación del logaritmo de este producto y al igual que en el apartado anterior, resulta necesaria la especificación de operaciones mediante el uso de pseudocódigo.

4.2.3 Diagrama de flujo para la generación de gráficas

Se desea que los valores calculados para las fracciones molares y logaritmos de concentración se puedan implementar de forma gráfica, puesto que un programa que permita graficar los resultados facilita la interpretación de estos por parte del usuario. El diagrama de flujo para la generación de gráficas se puede observar en la figura 5:

Figura 5. Diagrama de flujo para la generación de gráficas.



En donde se observa la información requerida para la generación de gráficas adecuadas, la matriz de datos corresponde tanto a las fracciones molares como los logaritmos de concentración determinados previamente, el vector de datos independientes corresponde al vector de concentración variable, el vector “string” corresponde al vector de texto con el nombre de las diferentes especies del sistema, los límites del diagrama corresponden a los valores máximos y mínimos visibles en la gráfica, el título de los ejes corresponde al vector de texto con el nombre de los ejes de la gráfica y el título del diagrama corresponde al texto del título de la gráfica.

Al igual que en los apartados anteriores, resulta necesaria la especificación de los pasos a ser implementados mediante el uso de pseudocódigos.

4.2.4 Pseudocódigo determinador de fracciones molares

Usando el diagrama de flujo expuesto en el apartado 4.2.1, es posible generar un pseudocódigo que pueda ser implementado en un lenguaje de programación, como se observa en la figura 6:

Figura 6. Pseudocódigo determinador de fracciones molares.

| | |
|---|---|
| K = Función.Insertar[constantes de equilibrio] | (Vector) |
| V = Función.Insertar[concentración de especie variable] | (Vector) |
| D = Función.Insertar[Dirección de reacción] | (Entero, +1 o -1) |
| K = Función.Acoplar[1 ; K] | (Vector, acopla a K un 1 como primer valor) |
| n1 = Función.Longitud[K] | (Entero, tamaño del vector K) |
| n2 = Función.Longitud[V] | (Entero, tamaño del vector V) |
| Xm = Matriz.Ceros[n1 ; n2] | (Matriz, ceros en las n1 filas y n2 columnas) |
| Para i = 1 hasta n2 | (Ciclo, evaluado para valores enteros hasta n2) |
| Aux1 = 0 | (Double, inicio de variable auxiliar) |
| Para j = 1 hasta n1 | (Ciclo, evaluado para valores enteros hasta n1) |
| Aux2 [j ; i] = Función.Producto[K [1 hasta j]]* V [i] ^{j-1} D | (Matriz, almacenamiento de coeficientes) |
| Aux1 = Aux1 + Aux2 [j ; i] | (Double, almacenamiento del denominador) |
| Fin | (Final de ciclo) |
| Para k = 1 hasta n1 | (Ciclo, evaluado para valores enteros hasta n1) |
| Xm [k ; i] = Aux2 [k ; i]/ Aux1 | (Matriz, almacenamiento de las fracciones en Xm) |
| Fin | (Final de ciclo) |
| Fin | (Final de ciclo) |

En la figura 6 se puede apreciar el tipo de datos, su forma de tratamiento y las estructuras de programación necesarias para generar un algoritmo válido, haciendo uso de datos numéricos simples, vectores, matrices y ciclos iterativos, en la parte derecha de la figura 6 se pueden observar algunos comentarios que describen brevemente el propósito de cada línea del pseudocódigo.

Usando el pseudocódigo presentado, es posible implementar este algoritmo a nivel computacional.

4.2.5 Pseudocódigo determinador de logaritmos de concentración

Basándose en el diagrama de flujo expuesto en el apartado 4.2.2, es posible generar un pseudocódigo que pueda ser implementado en un lenguaje de programación, como se observa en la figura 7:

Figura 7. Pseudocódigo determinador de logaritmos de concentración.

| | |
|--|--|
| K = Función.Insertar[constantes de equilibrio] | (Vector) |
| V = Función.Insertar[concentración de especie variable] | (Vector) |
| D = Función.Insertar[Dirección de reacción] | (Entero, +1 o -1) |
| Ci = Función.Insertar[Concentración inicial] | (Double, valor de concentración inicial) |
| Xm = Función.DDE[K; V ; D] | (Matriz, fracciones molares calculadas) |
| pCeq = Función.Logaritmo10[Xm*Ci] | (Matriz, logaritmos de concentración) |

En donde se puede observar que este algoritmo se encuentra basado en el algoritmo del apartado 4.2.4, como base para la determinación de fracciones molares.

4.2.6 Pseudocódigo graficador de resultados

Tomando el diagrama de flujo expuesto en el apartado 4.2.3, es posible generar un pseudocódigo que pueda ser implementado, como se observa en la figura 8:

Figura 8. Pseudocódigo graficador de datos.

| | |
|---|---|
| W = Función.Insertar[datos] | (Matriz, datos previos obtenidos) |
| V = Función.Insertar[variable independiente] | (Vector) |
| S = Función.Insertar[Especies del sistema] | (Vector, texto de especies del sistema) |
| T = Función.Insertar[Límites del sistema] | (Matriz, valores límites de los ejes) |
| A = Función.Insertar[Nombre de ejes] | (Vector, texto de los ejes) |
| P = Función.Insertar[Título diagrama] | (String, texto del título) |
| Función.Gráfica[V ; W] | (Gráfica de los datos en función de la variable V) |
| Función.Texto.Variables[S] | (Posicionamiento de vector de textos en la gráfica) |
| Función.Gráfica.Límites[T] | (Delimitación de límites de la gráfica) |
| Función.Texto.Ejes[A] | (Posicionamiento de texto en los ejes) |
| Función.Texto.Título[P] | (Posicionamiento de título del diagrama) |

En la figura 8 se puede observar que el algoritmo usa los datos obtenidos de los algoritmos previos y algunas variables de texto suministradas por el usuario para la descripción de las diferentes partes de la gráfica.

4.2.7 Programa calculador de fracciones molares

Mediante el uso del pseudocódigo propuesto en el apartado 4.2.4, se realiza la implementación del algoritmo en el lenguaje de programación MATLAB, como se observa en la figura 9:

Figura 9. Programa determinador de fracciones molares.

```
function Xm = DDE(K,V,D)           % Función que permite el cálculo de fracciones molares
K = [1,K];                        % Constantes de equilibrio expandidas
n1=length(K);                     % Longitud del vector de constantes de equilibrio
n2=length(V);                     % Longitud del vector de indicador I
Xm=zeros(n1,n2);                  % Matriz vacía de fracciones molares
for i = 1:1:n2                     % Inicio del primer ciclo
    X1 = 0;                        % Suma de especies, inicia en 0
    for j = 1:n1                   % Inicio del segundo ciclo
        X2(j,i) = prod(K(1:j))*(V(i)^(j-1))^D; % Vector de coeficientes
        X1 = X1 + X2(j,i);        % Denominador o suma de fracciones molares
    end                            % Fin del primer ciclo
    for k = 1:n1                   % Inicio del tercer ciclo
        Xm(k,i) = X2(k,i)/X1;    % Almacenamiento de fracciones molares
    end                            % Fin del tercer ciclo
end                                % Fin del primer ciclo
end                                % Fin del programa
```

En donde se puede apreciar la existencia de una matriz X_m , la cual representa las fracciones molares calculadas a partir del vector de constantes de equilibrio K , el vector de concentraciones de la especie variable V y la dirección de reacción D , datos que representan las variables críticas determinadas en la sección 4.1.1, adicionalmente, se pueden observar a la derecha de la figura 9 y en color verde oscuro algunos comentarios descriptivos breves acerca de las líneas de código.

4.2.8 Programa calculador de logaritmos de concentración

Usando el pseudocódigo generado en el apartado 4.2.5 y la función generada en el apartado 4.2.7, se realiza la implementación del algoritmo propuesto en el lenguaje de programación MATLAB, como se observa en la figura 10:

Figura 10. Programa calculador de logaritmos de concentración.

```
function pCeq = DVF(K,V,D,Ci)      % Función calculadora de logaritmos de concentración
Xmol = DDE(K,V,D);              % Función calculadora de fracciones molares
pCeq = log10(Xmol*Ci);           % Evaluación del logaritmo del producto
end                               % Fin del programa
```

En donde se puede observar la dependencia del programa respecto al programa anterior para el cálculo de las fracciones molares, utilizando las mismas variables del programa de fracciones molares más la concentración inicial.

4.2.9 Programa graficador de datos

De forma similar a la sección anterior, se usa el pseudocódigo generado en el apartado 4.2.6 y se realiza la implementación del algoritmo propuesto en el lenguaje de programación MATLAB, como se observa en la figura 11:

Figura 11. Programa graficador de datos.

```
function PLOTTER(V,Y,S,T,A,P)    % Programa generador de gráficas
plot(V,Y(1:end,:), "LineWidth",1); % Grafica de valores Y en función de valores V
legend(S, 'location', 'best')  % Texto que especifica las distintas variables
xlabel(A(1))                    % Texto del eje horizontal
ylabel(A(2))                    % Texto del eje vertical
xlim([T(1,1) T(1,2)])          % Ajuste de los límites horizontales
ylim([T(2,1) T(2,2)])          % Ajuste de los límites verticales
grid on                         % Malla visible
grid minor                     % malla adicional de menor escala
title(P)                        % Título del sistema
end                              % Fin del programa
```

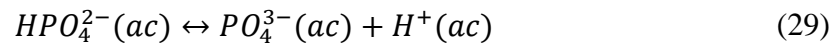
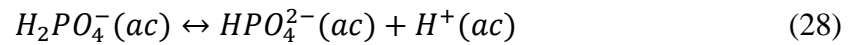
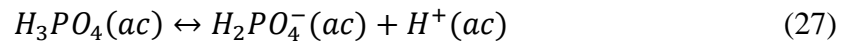
En donde se puede observar la existencia de una función que utiliza los valores calculados previamente y datos de texto que definen la apariencia del diagrama.

4.3 Simulación de casos de estudio en la hidrometalurgia

Posterior a la generación del programa, se realizó la simulación de casos de estudio en el área de hidrometalurgia, con el fin de observar el comportamiento del programa e ilustrar su relevancia como herramienta de aprendizaje en este campo.

4.3.1 Simulación del equilibrio químico de una solución de ácido fosfórico

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un ácido débil poliprótico, esto significa que tiene la capacidad de perder protones en función de las condiciones de pH del sistema, las reacciones de deprotonación que presenta este ácido son:

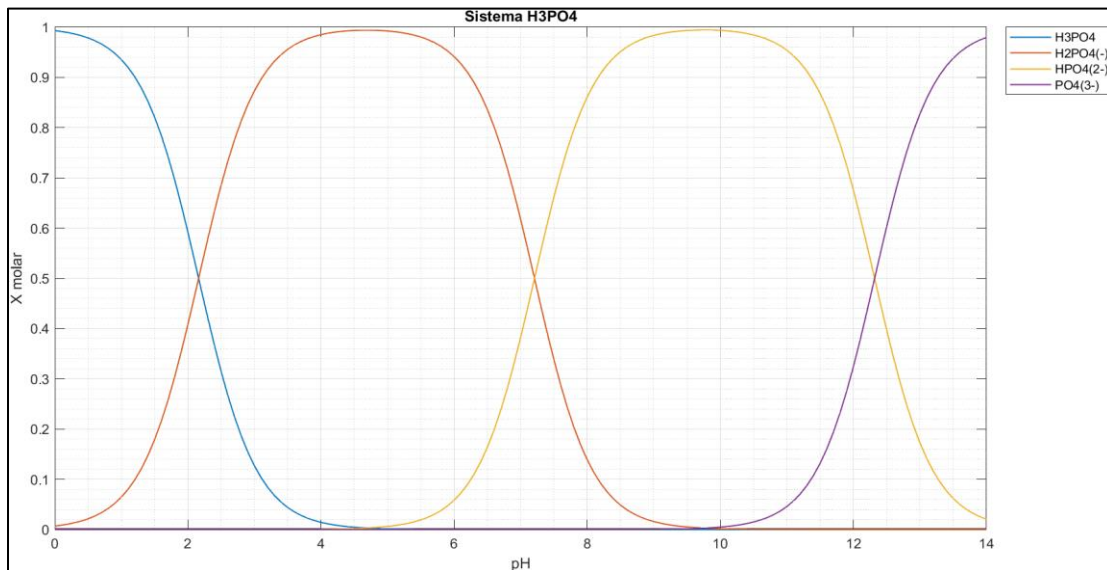


Estas reacciones ocurren a diferentes valores de pH, determinados a su vez por las constantes de equilibrio y la dirección de cambio. Es posible obtener los diagramas de distribución de especies y de logaritmo de concentración para una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) si se introducen las respectivas constantes de equilibrio (Speight, 2016), el nombre de las especies y asumiendo un valor de concentración inicial (ej. 1 M), como se observa en las figuras 12 y 13.

En la figura 12 se puede observar el intervalo de predominancia para cada especie, en donde a valores bajos de pH, el ácido fosfórico es la especie predominante, debido a que la concentración de H^+ del sistema es alta, su disociación no es favorable; al aumentar el valor de pH aumenta de forma progresiva la predominancia de las otras especies, hasta que a valores de pH mayores a 12.5 se puede observar la predominancia

del ión fosfato, debido a que la concentración de H^+ en el sistema es tan baja, por lo que la reacción de pérdida de protones se ve favorecida.

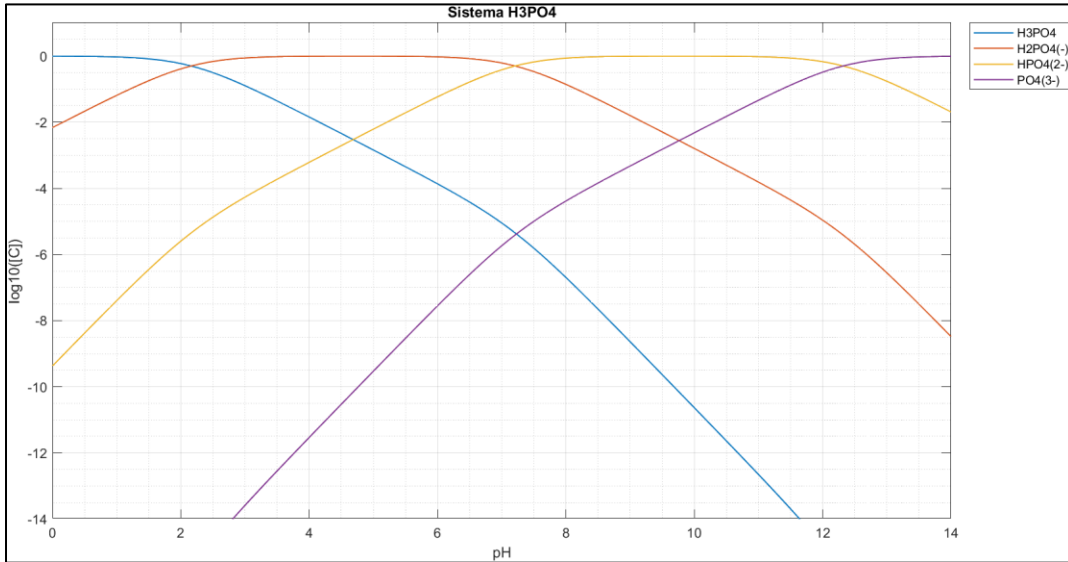
Figura 12. Diagrama de distribución de especies, solución de ácido fosfórico.



En la figura 13, se observa la proporción de las diferentes especies del sistema en escala logarítmica, se observa que a valores bajos de pH la proporción de especies diferentes al ácido fosfórico es mucho más baja, debido que bajo esas condiciones de equilibrio su formación no es tan favorable, de igual forma a valores altos de pH las especies diferentes al anión fosfato tienen una proporción mucho menor, debido a que bajo esas condiciones de equilibrio el sistema no favorece la presencia de especies con múltiples átomos de hidrógeno.

Adicionalmente, se observa que los diagramas tienen una apariencia adecuada, los ejes están definidos correctamente, las especies se pueden diferenciar por colores y se pueden distinguir mediante la leyenda en la parte externa, tanto para la figura 12 como la figura 13.

Figura 13. Diagrama de variable fundamental, solución de ácido fosfórico.



Los datos suministrados y la estructura del código para la generación de estos diagramas se pueden observar en la figura 14, con algunos comentarios en color verde a la derecha de las líneas de código:

Figura 14. Código de graficación de diagramas.

```

Keq = [6.9*10^-3,6.2*10^-8;4.8*10^-13]; % Constantes de equilibrio (H3PO4)
Ci = 1; % Concentración inicial (H3PO4)
pV = 0:0.1:14; % - Logaritmo de [H+] (pH)
V = 10.^-pV; % Concentración de H+
Xm = DDE(Keq,V,-1) % Fracciones molares calculadas
pCeq = DVF(Keq,V,-1,Ci) % Logaritmos de concentración calculados

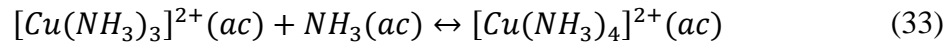
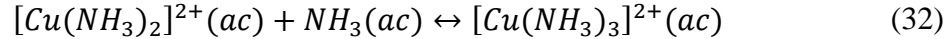
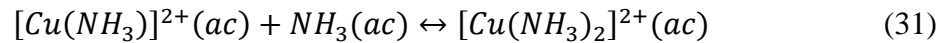
txt = ["H3PO4";"H2PO4(-)";"HPO4(2-)";"PO4(3-)"]; % Especies del sistema
axs = ["pH";"X molar"]; % Texto de los ejes
tit = "Sistema H3PO4"; % Título del sistema
lim = [0 14;0 1]; % Limites del sistema
PLOTTER(pV,Xm,txt,lim,axs,tit) % Diagrama de distribución

axs2 = ["pH";"log10([C])"]; % Texto de los ejes
lim2 = [0 14;-14 1]; % Limites del sistema
PLOTTER(pV,pCeq,txt,lim2,axs2,tit) % Diagrama de logaritmo de concentración

```

4.3.2 Simulación de complejación de cobre en solución de amoníaco

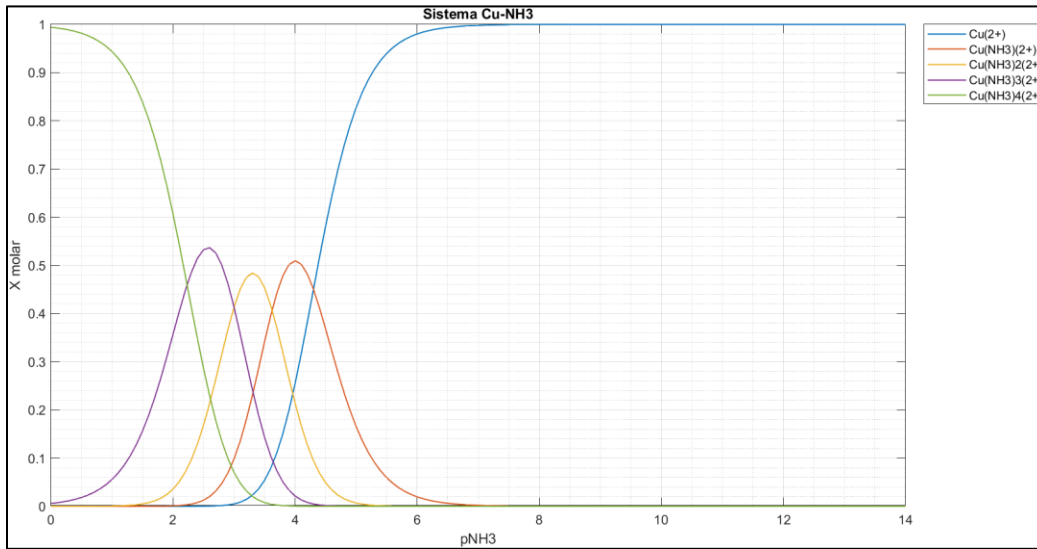
El amoníaco es una molécula inorgánica compuesta por hidrógeno y nitrógeno, en soluciones acuosas se comporta como una base débil, favoreciendo el aumento del pH al capturar iones H^+ , también puede formar complejos al ser capturado por cationes, para el cobre en solución, se presentan las siguientes reacciones:



Reacciones que se encuentran determinadas por la concentración de amoníaco y constantes de equilibrio del sistema. Al tomar las constantes de equilibrio del sistema cobre-amoníaco (Speight, 2016) y asumir un valor de concentración inicial de 1 M para el cobre en solución, es posible simular los diagramas de distribución de especies y variable fundamental, tal como se muestra en las figuras 15 y 16.

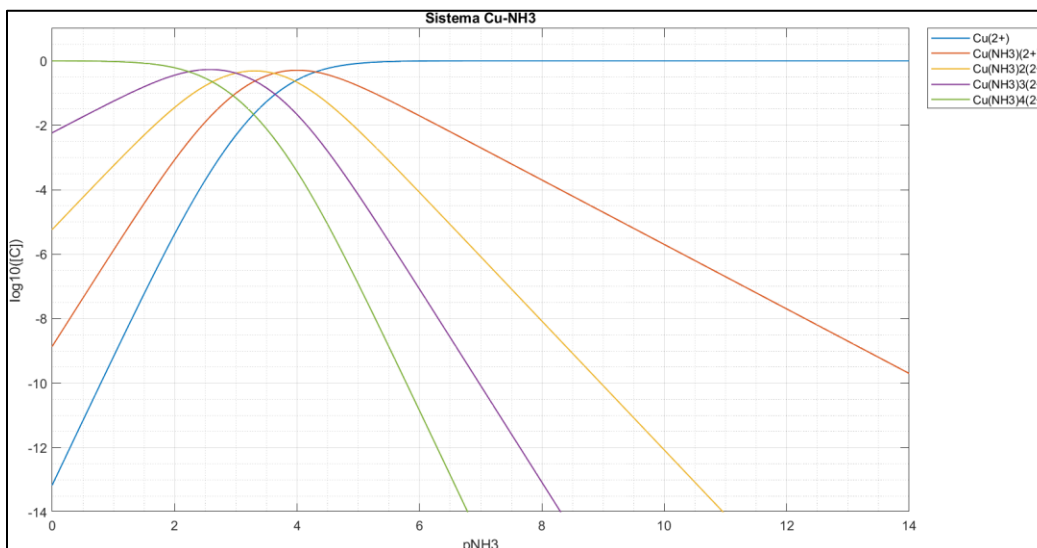
En la figura 15 se observa que la variable independiente es el pNH_3 , debido a que esta es la molécula presente en todas las reacciones y es adquirida por el complejo de forma secuencial. Se observa que a valores bajos de pNH_3 , el cobre tiende a formar complejos con mayor número de coordinación que a valores altos de pNH_3 , debido a que, a valores bajos, la concentración de amoníaco es mayor. Se observa también que a valores de pNH_3 superiores a 4.3, la especie predominante es el ion libre de cobre (Cu^{2+}), lo cual se relaciona con un déficit de ligando (NH_3), lo que limita la formación de los complejos con diferentes números de coordinación.

Figura 15. Diagrama de distribución de especies, sistema cobre-amoniaco.



En la figura 16, se observa la dependencia de las proporciones de las especies del sistema a diferentes valores de pNH₃, a valores bajos de pNH₃, son más estables en el sistema los complejos con mayor cantidad de moléculas de amoniaco, y la tendencia inversa se observa a valores altos, en los que las especies con menor cantidad de moléculas de amoniaco son más estables.

Figura 16. Diagrama de variable fundamental, sistema cobre-amoniaco.



Adicionalmente, se observa que los diagramas tienen una apariencia adecuada, los ejes están definidos correctamente, las especies se pueden diferenciar por colores y se pueden distinguir mediante la leyenda en la parte externa, tanto para la figura 15 como la figura 16.

Los datos suministrados y la estructura del código para la generación de estos diagramas se pueden observar en la figura 17, con algunos comentarios en color verde a la derecha de las líneas de código:

Figura 17. Programa simulador del sistema cobre-amoniaco.

```

Keq = [2*10^4,4.2*10^3,10^3,1.7*10^2]; % Constantes de equilibrio (Cu-NH3)
Ci = 1; % Concentración inicial
pV = 0:0.1:14; % Logaritmo de NH3 (pNH3)
V = 10.^-pV; % Concentración de NH3
Xm = DDE(Keq,V,1) % Fracciones molares calculadas
pCeq = DVF(Keq,V,1,Ci) % Logaritmos de concentración calculados

txt = ["Cu(2+)";"Cu(NH3)(2+)";"Cu(NH3)2(2+)";"Cu(NH3)3(2+)";"Cu(NH3)4(2+)"];
axs = ["pNH3";"X molar"]; % Texto de los ejes
tit = "Sistema Cu-NH3"; % Título del sistema
lim = [0 14;0 1]; % Limites del sistema
PLOTTER(pV,Xm,txt,lim,axs,tit) % Diagrama de distribución

axs2 = ["pNH3";"log10([C])"]; % Texto de los ejes
lim2 = [0 14;-14 1]; % Limites del sistema
PLOTTER(pV,pCeq,txt,lim2,axs2,tit) % Diagrama de logaritmo de concentración

```

4.4 Comprobación de resultados mediante la revisión y comparación de literatura existente

A continuación, se presentan algunos resultados de la literatura en los que se dio uso a estos diagramas para la explicación de fenómenos químicos y se compara su similitud frente a los diagramas obtenidos mediante este programa.

4.4.1 Comparación 1: Estudio de la volatilización del HCN en relaves de lixiviación de mineral de oro

En este estudio se evalúa la volatilización del HCN en función de la temperatura y la concentración (Dobrosz-Gómez & otros, 2017), se encuentra que, a mayor pH, el HCN tarda más en volatilizarse, esto puede explicarse mediante diagramas de distribución de especies, la comparación de estos diagramas se observa en la figura 18, y la reacción esta dada por la ecuación 34:

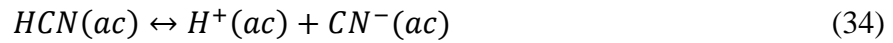
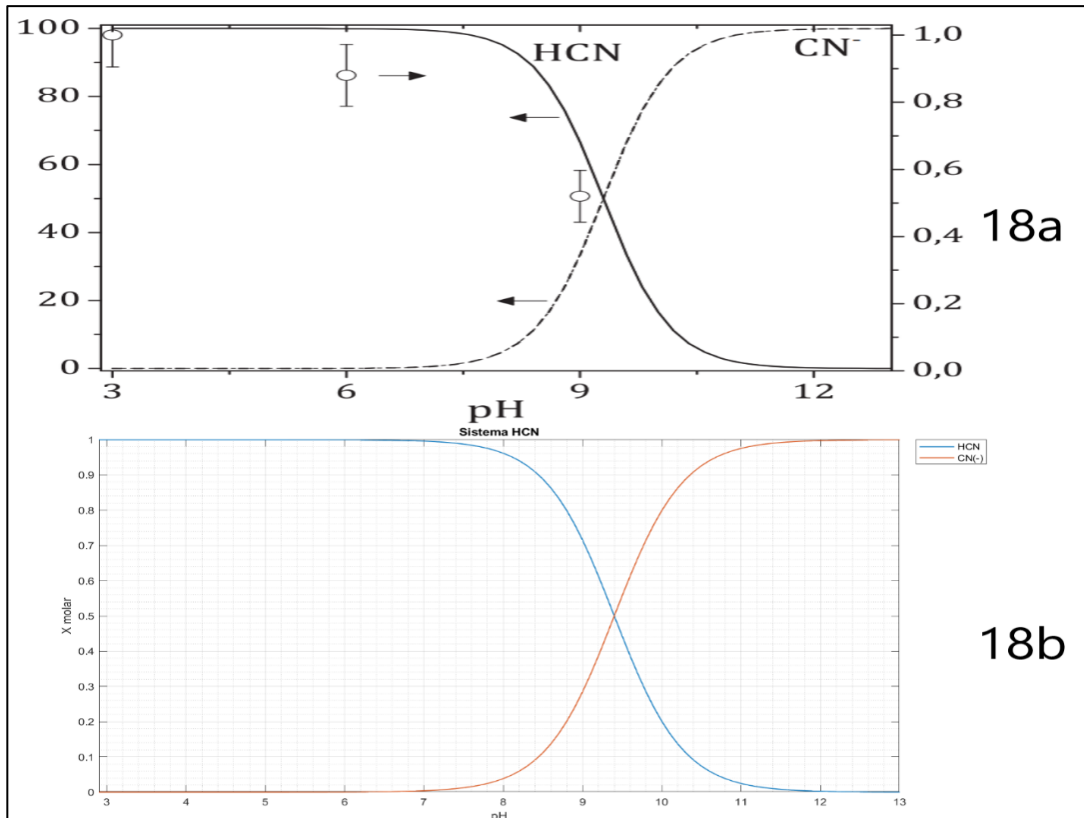


Figura 18. Comparación de diagramas de distribución, solución de cianuro.



Nota: la imagen 18a fue reproducida de Izabela Dobrosz-Gómez, Bayron David Ramos García, Edison GilPavas, Miguel Ángel Gómez García, Kinetic study on HCN volatilization in gold leaching tailing ponds, Minerals Engineering, Volume 110, 2017, Pages 185-194, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.05.001>

En la figura 18 se observa la buena correlación entre el diagrama ofrecido por el autor y el generado por el programa, se observa que, a valores de pH más altos, la especie predominante es el ión cianuro, el cual permanece en solución, por lo que la cantidad de ácido cianhídrico disuelto es menor y esto se traduce en mayores tiempos de volatilización.

Este diagrama explica por qué la disolución del oro mediante cianuro se debe realizar a valores de pH mayores a 10.8, ya que el ión cianuro se compleja a los átomos de oro, mientras que el ácido cianhídrico no lo hace. También permite establecer el grado de seguridad industrial de las operaciones de cianuración en función del pH, puesto que a valores más bajos de pH aumenta el riesgo de liberar vapores de ácido cianhídrico, el cual es extremadamente tóxico para los seres humanos (National Research Council, 2002).

4.4.2 Comparación 2: Revelando y dilucidando los mecanismos de especiación química del plomo y níquel para la adsorción sobre zeolita en soluciones acuosas

En este estudio se evalúa el grado de adsorción del plomo y el níquel sobre zeolita (Khan & otros, 2021), al aumentar el pH de la soluciones con plomo y níquel, estos son adsorbidos a medida que el pH aumenta, pero para valores muy altos de pH, disminuye la capacidad adsorbente del plomo sobre la zeolita, la cual presenta su punto de carga cero a un pH de 6.5, es decir, por debajo de este valor de pH la superficie presenta una polaridad positiva y por encima de este valor presenta una polaridad negativa; este fenómeno puede ser explicado mediante el diagrama de distribución de especies del plomo, el cual

es comparado en la figura 19 y las reacciones de este sistema se observan en las ecuaciones 35, 36 y 37:

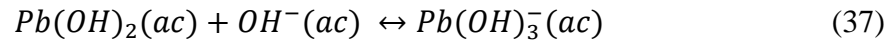
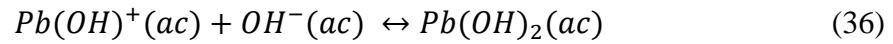
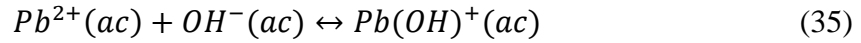
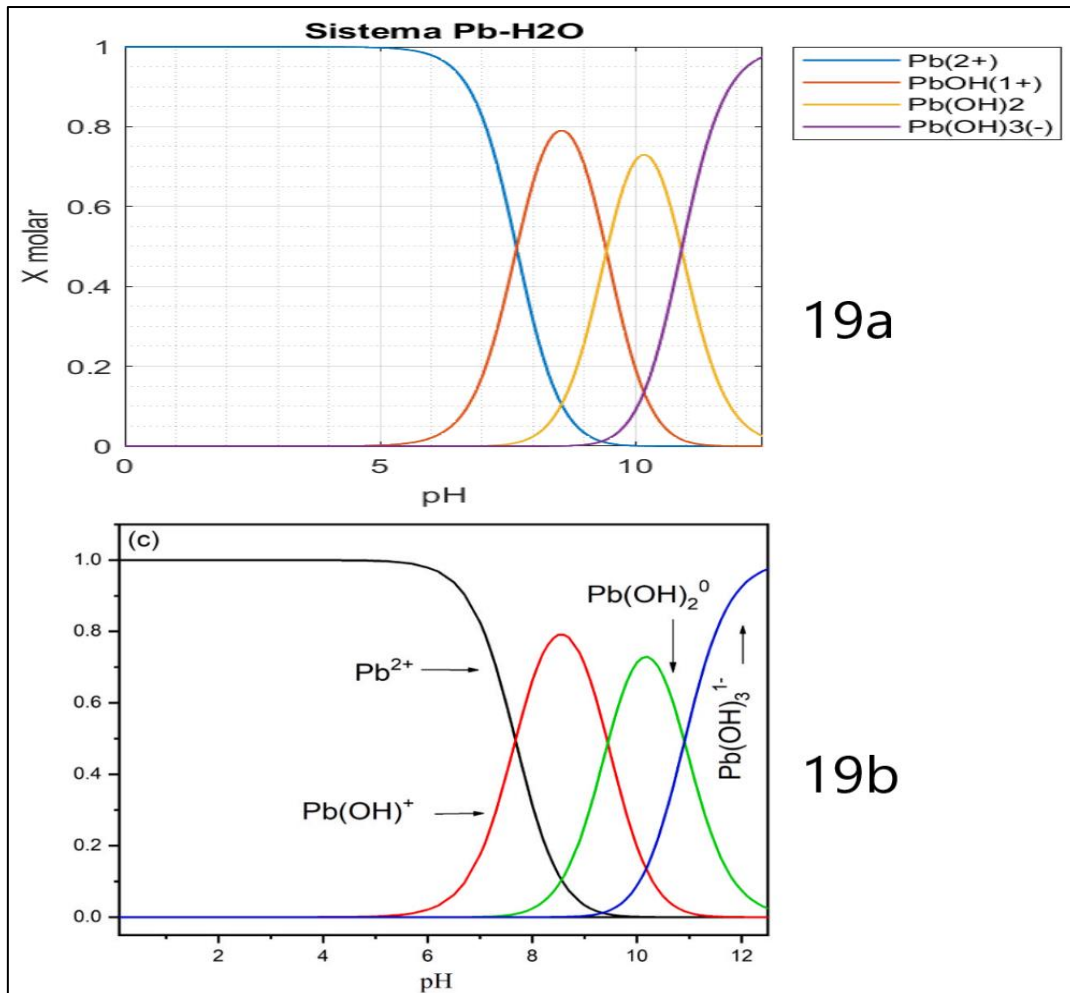


Figura 19. Diagrama de distribución, solución de plomo.



Nota: la imagen 19b fue reproducida de Shamshad Khan, Muhammad Idrees, Muhammad Bilal, Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 623, 2021, 126711, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126711>.

En la figura 19 se observa que, a valores de pH elevados, se forma el complejo $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ el cual tiene carga negativa, por lo que existe repulsión entre estos iones y la superficie de la zeolita, por ende, disminuye la adsorción de este metal sobre su superficie.

En la figura 19 se comparan los diagramas de distribución del plomo, en los que se observa la similitud en las curvas de especiación, indicando el adecuado comportamiento del programa.

Por otro lado, los diagramas de la figura 19 también sirven como ejemplo para explicar por qué se realizan las operaciones de lixiviación a valores de pH muy altos o valores de pH muy bajos, debido a que en alguna de estas condiciones la mayoría de los metales pueden llevarse a solución.

Adicionalmente, estos diagramas permiten explicar por qué se debe realizar la remediación de las colas y relaves de operaciones mineras puesto que, si se vierten estas soluciones sin tratamientos de remoción, múltiples metales pesados presentes en solución pueden ser absorbidos por microorganismos, plantas y animales, estos metales en altas concentraciones ocasionan daños y alteraciones de carácter negativa en los seres vivos, por lo que su presencia en altas concentraciones en el ambiente se considera contaminante (Tchounwou & otros, 2014).

Como se pudo observar con los ejemplos antes presentados, el programa desarrollado permite obtener fácilmente diagramas de equilibrio químico claros y consistentes con diversas fuentes bibliográficas, por lo que se espera que sea de utilidad para la asignatura de electrometalurgia durante el estudio de los procesos de lixiviación y

precipitación de metales, adicionalmente, se suministra el enlace para que lector pueda descargar e instalar este programa y realizar estudios de otros sistemas del equilibrio químico:

[https://drive.google.com/drive/folders/1wamGA4jXoUWmI06Rm2q4ULqMY8cZYcsM?
usp=share_link](https://drive.google.com/drive/folders/1wamGA4jXoUWmI06Rm2q4ULqMY8cZYcsM?usp=share_link)

5. Conclusiones

Se Desarrolló un programa para el estudio del equilibrio químico de especies en solución en sistemas del área de la hidrometalurgia.

Fue posible la determinación de las variables y relaciones críticas para la determinación de fracciones molares y logaritmos de concentración de especies en equilibrio químico, mediante la transformación de la ecuación de la ley de acción de masas y tomando las consideraciones pertinentes.

Se implementaron estas variables y relaciones críticas en el lenguaje de programación MATLAB, mediante el uso y apoyo de diagramas de flujo y pseudocódigos como herramientas conceptuales.

Fue posible realizar la simulación de casos de estudio para el área de la hidrometalurgia, para el equilibrio del ácido fosfórico y la complejación de cobre en amoníaco, obteniendo resultados visuales precisos y coherentes de acuerdo con la información suministrada,

Se realizó la revisión y comparación de resultados gráficos frente a literatura existente, obteniéndose una buena correlación en la apariencia de los diagramas expuestos por los autores de estas investigaciones y aquellos generados por el programa.

6. Recomendaciones

El programa está limitado para el estudio de casos sencillos, se recomienda realizar modificaciones al código de programación para la implementación de coeficientes de actividad, interpretar reacciones en paralelo y en general permitir el estudio de sistemas de redes de reacciones químicas de mayor complejidad.

Es recomendable la implementación de los algoritmos desarrollados en un lenguaje de programación de código abierto.

Adicionalmente se recomienda realizar el desarrollo e implementación de programas similares en todas aquellas áreas de la metalurgia en las que la obtención, análisis e interpretación de datos requieran de una inversión considerable de tiempo para realizar cálculos.

Referencias bibliográficas

- Molina, I., Morales, C., Rodríguez, S., Cote, M., Brayan, M., Henry, M., . . . Rojas, E. (2019). Importancia de las TIC en los procesos de enseñanza-aprendizaje: estudios en la educación media y superior. Bogotá, D.C.: DGP editores.
- González, M., Quintero, H., Luque, R., & Portillo, L. (2005). Desarrollo de software educativo: una propuesta metodológica. *Telos [en línea]*, 383-396.
- Lage, F. J., & Garcia-Martinez, R. (2007). Metodología extendida para la creación de software educativo desde una visión integradora Information Theory View project Identification of students dropout causes in the Information Systems Degree using Information Mining Processes View project. <https://www.researchgate.net/publication/28092664>
- Aguilar-Meléndez, A. (2019). Desarrollo de software, elemento esencial para la nueva transformación académica y educativa Software development View project Analysis of beams using didactic software View project. <https://www.researchgate.net/publication/336016363>
- Koudriavtsev, Andrei., Jameson F. Reginald., Linert, Wolfgang (2001). The Law of Mass Action, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56770-4>
- Arnaut, L. (2021). Chemical Kinetics. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64039-0.00010-8>
- Pardue, H.L. (2018). Chemical Equilibria: Exact Equations and Spreadsheet Programs to Solve Them (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780429429897>

Free, Michael L. (2022). Hydrometallurgy, Fundamentals and Applications.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-88087-3>

Scholz, Fritz., Kahlert, Heike. (2019). Chemical Equilibria in Analytical Chemistry.

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-17180-3>

Vignes, Alain. (2013). Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes.

<https://doi.org/10.1002/9781118616932>

Izabela Dobrosz-Gómez, Bayron David Ramos García, Edison GilPavas, Miguel Ángel

Gómez García, Kinetic study on HCN volatilization in gold leaching tailing ponds, Minerals Engineering, Volume 110, 2017, Pages 185-194, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.05.001>

Shamshad Khan, Muhammad Idrees, Muhammad Bilal, Revealing and elucidating

chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 623, 2021, 126711, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126711>

Speight, James G., ed. 2017. Lange's Handbook of Chemistry. 17th ed. New York:

McGraw-Hill Education.

<https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781259586095>

National Research Council (US) Subcommittee on Acute Exposure Guideline Levels.

Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals: Volume 2.

Washington (DC): National Academies Press (US); 2002. 5, Hydrogen Cyanide:

Acute Exposure Guideline Levels. Available from:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK207601/>

Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. *Exp Suppl.* 2012;101:133-64. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6. PMID: 22945569; PMCID: PMC4144270.

Apéndices

Apéndice A: Código del programa

A continuación, se anexa el código del programa para la determinación de fracciones molares, logaritmos de concentración y generación de graficas.

```
function Xm = DDE(K,V,D)           % Función que permite el cálculo de fracciones molares
K = [1,K];                        % Constantes de equilibrio expandidas
n1=length(K);                    % Longitud del vector de constantes de equilibrio
n2=length(V);                    % Longitud del vector de indicador I
Xm=zeros(n1,n2);                 % Matriz vacía de fracciones molares
for i = 1:1:n2                   % Inicio del primer ciclo
    X1 = 0;                      % Suma de especies, inicia en 0
    for j = 1:n1                 % Inicio del segundo ciclo
        X2(j,i) = prod(K(1:j))*(V(i)^(j-1))^D; % Vector de coeficientes
        X1 = X1 + X2(j,i);       % Denominador o suma de fracciones molares
    end                          % Fin del primer ciclo
    for k = 1:n1                 % Inicio del tercer ciclo
        Xm(k,i) = X2(k,i)/X1;    % Almacenamiento de fracciones molares
    end                          % Fin del tercer ciclo
end                              % Fin del primer ciclo
end                              % Fin del programa

function pCeq = DVF(K,V,D,Ci)     % Función calculadora de logaritmos de concentración
Xmol = DDE(K,V,D);               % Función calculadora de fracciones molares
pCeq = log10(Xmol*Ci);           % Evaluación del logaritmo del producto
end                              % Fin del programa
```

```

function PLOTTER(V,Y,S,T,A,P)          % Programa generador de gráficas
plot(V,Y(1:end,:), "LineWidth",1);    % Grafica de valores Y en función de valores V
legend(S,'location','bestoutside')    % Texto que especifica las distintas variables
xlabel(A(1))                          % Texto del eje horizontal
ylabel(A(2))                          % Texto del eje vertical
xlim([T(1,1) T(1,2)])                % Ajuste de los limites horizontales
ylim([T(2,1) T(2,2)])                % Ajuste de los limites verticales
grid on                               % Malla visible
grid minor                            % malla adicional de menor escala
title(P)                              % Título del sistema
end                                    % Fin del programa

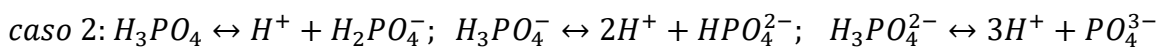
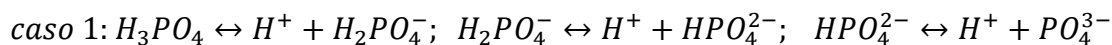
```

Este código debe ser copiado en formato live script, con el propósito de asegurar la funcionalidad de todas las funciones.

Apéndice B: Aclaración respecto al uso de constantes de equilibrio

Las constantes de equilibrio suministradas por diversas fuentes pueden diferir de las constantes de equilibrio requeridas por el programa, esto se debe a las reacciones usadas en los sistemas, las cuales pueden no tener en cuenta el cambio en las moléculas de forma individual.

Considérese el caso del ácido fosfórico (H_3PO_4), el cual bajo ciertas condiciones de pH tiene la capacidad de liberar sus protones, algunas de las reacciones que pueden describir el sistema son las siguientes:



En ambos casos se obtienen todas las especies, pero las constantes de equilibrio difieren, debido a la cantidad de moléculas que son liberadas en las reacciones, en el caso 1 los protones se pierden de forma individual, mientras que en el caso 2 los protones se pierden en la cantidad necesaria para obtener la especie de interés, por lo que las constantes de equilibrio no corresponden a ambos casos.

El programa está diseñado para estudiar sistemas con reacciones similares a el caso 1, pero también pueden usarse las constantes de equilibrio de sistemas similares al caso 2 si se realizan ciertas modificaciones, y estas corresponden a la forma de calcular las constantes de equilibrio, como se puede ver a continuación:

caso 1: (reacción 1) K_1 ; (reacción 2) K_2 ; (reacción 3) K_3

caso 2: (reacción 1) K_1 ; (reacción 2) $K_2^ = K_1K_2$; (reacción 3) $K_3^* = K_1K_2K_3$*

Donde las constantes de equilibrio para el caso 2, se multiplican entre si de forma sucesiva, mientras que en el caso 1 se toman de forma individual.

Al conocer la forma en que se toman las constantes de equilibrio, es posible redefinirlas para que puedan ser usadas por el programa:

$$K_1 = K_1; \quad K_2 = \frac{K_2^*}{K_1}; \quad K_3 = \frac{K_3^*}{K_2^*} = \frac{K_3^*}{K_1K_2}$$

De esta forma, las reacciones del caso 2 son tratadas como las reacciones del caso 1 y es posible usar el programa para calcular sus fracciones molares y logaritmos de concentración.

Esta aclaración también se presenta en algunos manuales de química (Speight, 2017), con el fin de evitar la confusión en la toma de constantes de equilibrio como se observa a continuación:

Figura 20. Constantes de equilibrio para sistema Cu-NH₃

| Equilibrium | K_{stab} (mol · dm ⁻³) ^{Σν} |
|--|---|
| $Cu^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)]^{2+}$ | $2.0 \times 10^4 (K_1)$ |
| $[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_2]^{2+}$ | $4.2 \times 10^3 (K_2)$ |
| $[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_3]^{2+}$ | $1.0 \times 10^3 (K_3)$ |
| $[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ | $1.7 \times 10^2 (K_4)$ |
| $Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ | 1.4×10^{13} ($K = K_1 K_2 K_3 K_4$) |

Nota: La figura 20 es un recorte de la página 359 del libro: Speight, James G., ed. 2017. Lange's Handbook of Chemistry. 17th ed. New York: McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781259586095>

En la comparación de la literatura en el ejemplo 2 (Khan & otros, 2021), los autores presentan las constantes de equilibrio de forma similar al caso 2:

Figura 21. constantes de equilibrio para Pb y Ni.

| Table 1 . Equilibrium constants of Pb ²⁺ and Ni ²⁺ hydrolysis reactions. | | | |
|--|---------|--|--------|
| Hydrolysis reactions of Pb ²⁺ | log K | Hydrolysis reactions of Ni ²⁺ | log K |
| $Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)^+ + H^+$ | - 7.68 | $Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)^+ + H^+$ | -9.90 |
| $Pb^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2^0 + 2H^+$ | - 17.12 | $Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_2^0 + 2H^+$ | -19.00 |
| $Pb^{2+} + 3 H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$ | - 28.03 | $Ni^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_3^- + 3H^+$ | -30.00 |

Nota: La figura 20 es un recorte de la página 359 del libro: Speight, James G., ed. 2017. Lange's Handbook of Chemistry. 17th ed. New York: McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781259586095>

Por lo que fue necesario redefinir las constantes de equilibrio para que el programa realizara la determinación de las fracciones molares.