

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**Procesos de recuperación de ácidos gastados de  
decapado mediante la precipitación de metales  
pesados con ácido oxálico y ácido tartárico**

**Juan José Pardo Saray**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Nanotecnología

Medellín, Colombia

2022



# **Procesos de recuperación de ácidos gastados de decapado mediante la precipitación de metales pesados con ácido oxálico y ácido tartárico**

**Juan José Pardo Saray**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Materiales y Procesos**

Director:

Luver Echeverry Vargas

Codirectores:

Luz Marina Ocampo Carmona

Dario de Jesus Gallego Suarez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Nanotecnología

Medellín, Colombia

2022



# Dedicado a

*Mis padres, mis hermanos, mis sobrinos y mis amigos*

*“Gracias por hacerme feliz siempre”.*

# Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

*Juan Pardo S.*

---

Nombre: Juan José Pardo Saray

Fecha: 24/01/2023

# Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a la profesora Luz Marina por confiar en mi desde el minuto uno. Gracias a sus consejos, conocimientos, paciencia y exigencia fui capaz de lograr crecer en los aspectos profesionales y emocionales. Además de brindarme apoyo económico importante durante el desarrollo del proyecto de investigación, fue la responsable de la adquisición de una estación de trabajo que servirá para el desarrollo de futuros trabajos alrededor de la simulación.

A Luver por su pasión por lograr transmitirme sus conocimientos de la dinámica molecular, experimentación y de la academia. Su ayuda fue la base del desarrollo de este proyecto y sin él probablemente no hubiera logrado cumplir con las metas en el tiempo especificado, gracias maestro. Al profesor Dario por sus consejos y paciencia durante todo el proyecto, su innovadora forma de observar la complejidad de la sostenibilidad fue parte fundamental del desarrollo de este proyecto.

A mi familia por su apoyo emocional y ser el motor para lograr estas metas, sin ellos, probablemente nunca hubiera estudiado Ingeniería Química o haber empezado el master. Su esfuerzo y ayuda en momentos difícil fueron los que nunca me dejaron renunciar. También quiero agradecer a Laura mi novia por motivarme a siempre ser mejor y siempre estar ahí en los momentos más duros, mis amigos del colegio y los “perros” que nunca nos abandonamos y fueron vitales para amenizar el trabajo de investigación.

Por ultimo y no menos importante a la Universidad Nacional de Colombia mi hogar, mi alma mater y el lugar de miles de aventuras, espero en un futuro poder devolverle todo lo que me brindo.

# Resumen

## **Título: Procesos de recuperación de ácidos gastados de decapado mediante la precipitación de metales pesados con ácido oxálico y ácido tartárico**

Con el auge de políticas ambientales más restrictivas la industria de galvanizado por inmersión en caliente ha identificado un potencial riesgo ambiental en los vertimientos de baños gastados de decapado, los cuales, pueden significar pérdidas económicas a largo plazo. Esto motiva la investigación acerca de procesos capaces de minimizar los vertimientos y recuperar el ácido gastado. En esta tesis se propone el estudio de la recuperación de estos ácidos para su posterior reutilización con la reacción de quelación-precipitación con ácido oxálico y ácido tartárico, para ello, se preparó una solución simulada de los baños gastados de decapado. Que sirvieron como referencia para simulaciones de dinámica molecular en sistemas que emulaban las condiciones de las reacciones de precipitación-quelación. Estas simulaciones lograron replicar mediciones de densidades con un máximo error del 5%, además, mediante las funciones de distribución radial se determinó que los grupos de mayor interacción entre los iones metálicos y los ácidos orgánicos son los oxígenos pertenecientes a los grupos carboxílicos, implicando una posible reacción entre los iones y los ácidos carboxílicos. Posteriormente, basados en la solución simulada se estudió el efecto en la remoción del ion  $Fe^{+2}$  variando el %Zn en solución y la cantidad ácido oxálico y ácido tartárico agregado. Con lo anterior se identificó existe una correlación fuerte entre el ácido oxálico y la remoción de  $Fe^{+2}$ , logrando un máximo de remoción del 86% de  $Fe^{+2}$  y 55% de  $Zn^{+2}$  con un exceso de ácido oxálico, además, se evidencio que a las condiciones del experimento planteado el ácido tartárico y el zinc en solución no se correlacionan con la precipitación del Fe. Finalmente, se ejecutó un análisis de sostenibilidad multicriterio para comparar las reacciones de neutralización más comunes en el tratamiento de estos baños gastados y la reacción de precipitación-quelación, para lograr esto se realizaron encuestas a expertos que arrojaron que para este tipo de problemas el factor ambiental es el más importante. Por otro lado, al estimar los impactos observamos que la quelación tiene una ventaja en respecto a la contaminación cuerpos de agua y toxicidad de la reacción de la reacción quelación-precipitación son menores comparados con la neutralización.

**Palabras Clave:** Precipitación De Oxalatos, Reutilización De Residuos, Baños Gastados De Decapado, Simulación De Dinámica Molecular.

# Abstract

## **Title: Recovery processes for spent acids from pickling through the precipitation of heavy metals with oxalic acid and tartaric acid**

With the rise of more news environmental policies, the hot-dip galvanizing industry has identified a potential environmental risk in the dumping of spent pickling baths, which can mean long-term economic losses. This motivates research into processes to minimize discharges and recovering spent acid. This thesis proposes the study of the recovery of these acids for subsequent reuse with the reaction of chelation-precipitation with oxalic acid and tartaric acid, for this, a simulated solution of spent pickling baths was prepared. They served as a reference for molecular dynamics simulations in systems that emulated the conditions of precipitation-chelation reactions. These simulations managed to replicate density measurements with a maximum error of 5%, in addition, through the radial distribution functions it was determined that the groups of greatest interaction between metal ions and organic acids are oxygens belonging to carboxylic groups, implying a possible reaction between ions and carboxylic acids. Subsequently, based on the simulated solution, the effect on the removal of the  $\text{Fe}^{+2}$  ion was studied, varying the %Zn in solution and the amount of oxalic acid and tartaric acid added. With the above was identified there is a strong correlation between oxalic acid and the removal of  $\text{Fe}^{+2}$ , achieving a maximum removal of 86% of  $\text{Fe}^{+2}$  and 55% of  $\text{Zn}^{+2}$  with an excess of oxalic acid, in addition, it was evidenced that the conditions of the experiment raised tartaric acid and zinc in solution do not correlate with the precipitation of Fe. Finally, a multicriteria sustainability analysis was executed to compare the most common neutralization reactions in the treatment of these spent baths and the precipitation-chelation reaction, to achieve this, surveys were conducted with experts who showed that for this type of problems the environmental factor is the most important. On the other hand, when estimating the impacts, we observe that chelation has an advantage over contamination bodies of water and toxicity of the reaction of the chelation-precipitation reaction are lower compared to neutralization.

**Key words:** oxalic acid, chelation, waste reuse, spent pickling acids, molecular dynamics simulation.

# Tabla de Contenido

I.	Lista de figuras .....	13
II.	Lista de tablas .....	16
III.	Introducción.....	18
1.	Contextualización .....	24
1.1.	Proceso de Galvanizado por Inmersión en Caliente .....	24
1.1.1	Sostenibilidad del Proceso de Galvanizado por Inmersión en Caliente .....	25
1.1.2	Residuos del galvanizado en caliente .....	26
1.1.3	Decapado .....	31
1.1.4	Desactivación de los baños de Decapado .....	32
1.1.5	Tratamiento de los vertimientos de los baños de Decapado.....	34
1.1.6	Reacción de quelación y su potencial uso en el tratamiento de los ácidos gastados de decapado .....	38
1.2.	Contextualización de la Simulación de Dinámica Molecular .....	40
1.2.1	Dinámica molecular (MD).....	40
1.2.2	Interacciones Moleculares .....	41
1.2.3	Ensamblajes Termodinámicos.....	43
1.2.4	Función de Distribución Radial (RDF) .....	47
1.2.5	Desarrollo de la Simulación de la Dinámica molecular .....	48
2.	Metodología Experimental y Computacional.....	52
2.1.	Metodología Experimental .....	52
2.1.1	Desarrollo del Procedimiento Experimental.....	52
2.1.2	Procedimientos y localización.....	54

2.1.3	Materiales .....	55
2.2.	Metodología Computacional .....	55
2.2.1	Campos de fuerza .....	57
2.2.2	Código de LAMMPS.....	59
2.2.2.1	Input .....	59
2.2.2.2	Definición de Calculo.....	60
2.2.2.3	Output.....	64
2.2.3	Simulaciones en LAMMPS .....	64
2.3.	Análisis de sostenibilidad .....	65
2.4.	Algoritmo análisis jerárquico para la de toma de decisiones (AHP).....	70
3.	Resultados y discusión .....	73
3.1.	Simulación de Dinámica Molecular .....	73
3.2.	Desarrollo del Diseño Experimental .....	80
3.3.1	Ejecución AHP .....	83
3.3.2	Matriz de indicadores .....	86
3.4.	Propuesta de Proceso:.....	90
4.	Conclusiones.....	93
5.	Recomendaciones .....	94
6.	ANEXOS .....	97
6.1.	ANEXO 1: Resolución 0631 del 2015 para recubrimientos metálicos .....	97
6.2.	ANEXO 2: Interacciones Enlazantes .....	100
6.3.	ANEXO 3: Normalización de los indicadores .....	108
6.4.	ANEXO 4: Encuesta de peso de indicadores .....	113
6.5.	ANEXO 5: Cálculos del Algoritmo análisis jerárquico para la de toma de decisiones	

6.5.1	Test de consistencia.....	117
6.5.2	Cálculo de Vectores Propios .....	119
6.6.	ANEXO 6: Gráficos de estabilidad NVE.....	121
6.6.1	Especies Únicamente con $Fe^{+2}$ .....	121
6.6.2	Especies Únicamente con $Zn^{+2}$ .....	124
6.6.3	Especies Únicamente con $Fe^{+2}$ y $Zn^{+2}$ .....	128
6.6.4	Especies Únicamente con AO, AT y HCl .....	131
6.7.	ANEXO 7: Gráficos de densidad experimental y simulada .....	135
7.	Bibliografía.....	140

## I. Lista de figuras

<b>Figura 1</b> Diagrama de Galvanizado por inmersión en caliente. (Elaboración Propia).....	19
<b>Figura 2</b> Etapas de desarrollo del proyecto de investigación .....	22
<b>Figura 3</b> Diagrama de etapa de decapado (Elaboración propia) .....	31
<b>Figura 4</b> Solubilidad de diferentes especies iones metálicas en función del pH, Grafica de elaboración propia realizada con el software libre Hydra-Medusa.....	35
<b>Figura 5</b> Algoritmo de cálculo de MD .....	40
<b>Figura 6</b> Representación geométrica de los dihedrales e impropers .....	43
<b>Figura 7</b> Calculo de la función de distribución radial entre partículas rojas y azules .....	47
<b>Figura 8</b> Procedimiento para preparación de solución simulada de ácidos gastados de decapado ..	54
<b>Figura 9</b> Procedimiento utilizado para cada tratamiento.....	54
<b>Figura 10</b> Derecha dibujo de molécula en Avogadro, Izquierda cubo de simulación de moléculas de agua generado por Packmol y VMD .....	57
<b>Figura 11</b> Derecha, Punto (a) inicio de la simulación NVT / Izquierda, punto (b) final de simulación NVT.....	62
<b>Figura 12</b> Grafico de energía y temperatura de una simulación NVT .....	62
<b>Figura 13</b> Derecha, Punto (b) inicio de simulación NPT / Izquierda, punto (c) final de simulación NPT .....	63
<b>Figura 14</b> Grafico de energía y temperatura de una simulación NPT .....	63
<b>Figura 15</b> Indicadores de sostenibilidad para la selección de ruta química propuesto por J. Serna y otros en 2016.....	67
<b>Figura 16</b> Diagrama de jerárquico para la de toma de decisiones.....	71
<b>Figura 18</b> Error Relativo de las Densidades Experimentales vs Densidades Simuladas .....	74
Figura 19 Reacción de quelación del ion ferroso con ácido oxálico.....	76
<b>Figura 20</b> RDF para el sistema $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{HCl} - \text{AO} - \text{AT}$ entra (a) $\text{Fe}^{+2} - \text{AO}$ y (b) $\text{Fe}^{+2} - \text{AT}$ .....	77
<b>Figura 21</b> RDF para el sistema $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{HCl} - \text{AO} - \text{AT}$ entra (a) $\text{Zn}^{+2} - \text{AO}$ y (b) $\text{Zn}^{+2} - \text{AT}$ .....	78
<b>Figura 22</b> RDF de Fe con los sistemas que cuentan con AO y su efecto en (a) H1O, (b) O1H y (c)	

---

O3D.....	80
<b>Figura 17</b> Análisis de Medias de Tukey para el porcentaje de Remoción de Fe.....	83
<b>Figura 23</b> Resultado de los test de consistencia.....	84
<b>Figura 24</b> Pesos de criterios calculados según cada experto.....	85
<b>Figura 25</b> Pesos promedio por criterio para el proceso de tratamiento de ácidos gastados de decapado según los expertos.....	86
<b>Figura 26</b> Comparación de indicadores que más difieren las reacciones.....	89
<b>Figura 27</b> Diagrama PFD para la reacción de quelación.....	91
<b>Figura 28</b> Valores de la Normalización de los Indicadores.....	108
<b>Figura 29</b> Volumen durante la MD de los sistemas con Fe.....	121
<b>Figura 30</b> Densidad durante la MD de los sistemas con Fe.....	122
<b>Figura 31</b> Energía total durante la MD de los sistemas con Fe.....	122
<b>Figura 32</b> Energía potencial durante la MD de los sistemas con Fe.....	123
<b>Figura 33</b> Energía cinética durante la MD de los sistemas con Fe.....	123
<b>Figura 34</b> Volumen durante la MD de los sistemas con Zn.....	124
<b>Figura 35</b> Densidad durante la MD de los sistemas con Zn.....	125
<b>Figura 36</b> Energía total durante la MD de los sistemas con Zn.....	126
<b>Figura 37</b> Energía potencial durante la MD de los sistemas con Zn.....	126
<b>Figura 38</b> Energía cinética durante la MD de los sistemas con Zn.....	127
<b>Figura 39</b> Volumen durante la MD de los sistemas con Fe y Zn.....	128
<b>Figura 40</b> Densidad durante la MD de los sistemas con Fe y Zn.....	128
<b>Figura 41</b> Energía total durante la MD de los sistemas con Fe y Zn.....	129
<b>Figura 42</b> Energía potencial durante la MD de los sistemas con Fe y Zn.....	129
<b>Figura 43</b> Energía cinética durante la MD de los sistemas con Fe y Zn.....	130
<b>Figura 44</b> Densidad durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl.....	131
<b>Figura 45</b> Volumen durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl.....	132
<b>Figura 46</b> Energía total durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl.....	132
<b>Figura 47</b> Energía potencial durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl.....	133
<b>Figura 48</b> Energía cinética durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl.....	134
<b>Figura 49</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema FeCl <sub>2</sub> -HCl.....	135
<b>Figura 50</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema FeCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -HCl.....	135
<b>Figura 51</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema HCl.....	136

---

<b>Figura 52</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema ZnCl <sub>2</sub> -HCl.....	136
<b>Figura 53</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema AO-HCl .....	137
<b>Figura 54</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema AO-AT-HCl.....	137
<b>Figura 55</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema AT-HCl.....	138
<b>Figura 56</b> Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema ZnCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	138

## II. Lista de tablas

<b>Tabla 1</b> Residuos y vertimientos de las etapas del galvanizado por inmersión en caliente (Finlayson et al., 2016; IHOBE, 2000) .....	28
<b>Tabla 2</b> Reacciones de decapado.....	31
<b>Tabla 3</b> Concentraciones de Fe, Zn y HCl de ácidos gastados de decapado.....	33
<b>Tabla 4</b> Concentraciones del valor patrón.....	52
<b>Tabla 5</b> Tablas de efectos del diseño experimental.....	53
<b>Tabla 6</b> Tratamientos de experimentales.....	53
<b>Tabla 7</b> Tabla de reactivos adquiridos por el proyecto de investigación.....	55
<b>Tabla 8</b> Concentraciones utilizadas en la MD del ácido gastado de decapado .....	55
<b>Tabla 9</b> Tipo y cantidad de moléculas utilizadas en MD .....	56
<b>Tabla 10</b> Campo de fuerza para el sistema de los ácidos gastados de decapado.....	57
<b>Tabla 11</b> Principales unidades de la simulación.....	59
<b>Tabla 12</b> Simulaciones y la cantidad de moléculas que las componen .....	64
<b>Tabla 13</b> Reacciones seleccionadas para el análisis de sostenibilidad usadas en el tratamiento ácidos gastados de decapado .....	66
<b>Tabla 17</b> RDF de hidratación para los iones Fe y Zn.....	74
<b>Tabla 14</b> Coeficientes de correlación de Pearson.....	80
<b>Tabla 15</b> Pruebas de Normalidad y Homocedasticidad de %RemoFe .....	82
<b>Tabla 16</b> Análisis Tukey.....	82
<b>Tabla 18</b> Matriz de Indicadores.....	87
<b>Tabla 19</b> Indicador de sostenibilidad acumulativa de las diferentes reacciones analizadas.....	89
<b>Tabla 20</b> Balance de materia del proceso de la reacción de quelación de 1 litro de solución de baño gastado de decapado.....	91
<b>Tabla 21</b> Resolución 0631 del 2015 para Procesos de Galvanizado .....	97
<b>Tabla 22</b> Estructuras moleculares de referencia.....	100
<b>Tabla 23</b> Interacciones de enlace para la MD en LAMMPS con el modelo Harmonic .....	101
<b>Tabla 24</b> Interacciones de los ángulos para la MD en LAMMPS con el modelo Harmonic .....	103
<b>Tabla 25</b> Interacciones de los dihedrales para la MD en LAMMPS con el modelo OPLS.....	105

**Tabla 26** Interacciones de los impropers para la MD en LAMMPS con el modelo CVFF..... 107

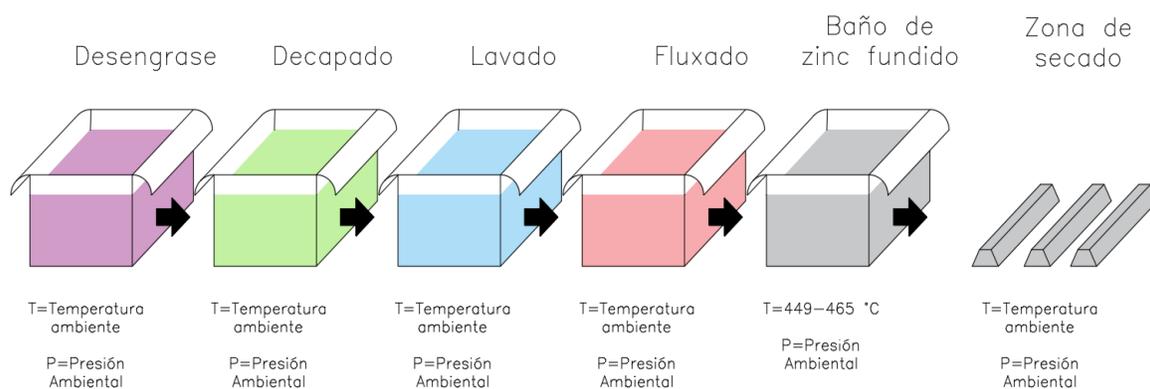
### III. Introducción

La industria del acero es reconocida por ser muy estable y tener una gran presencia en la vida del ser humano, entre los años 2015-2019, antes de la pandemia del COVID-19 logró un crecimiento del 3.6% y en 2020 sólo reportó una caída del 0.9% a nivel global (World Steel Association, 2020). reporta para el 2021 un consumo global de 1,752.5 millones toneladas de acero bruto, de los cuales, se estima cerca del 52% (World Steel Association, 2021) del metal producido es utilizado en construcciones e infraestructura.

Debido a la importancia del acero en las industrias de la construcción se hace necesario que la integridad de las propiedades físicas de este material se mantenga constantes en el tiempo. Sin embargo, el proceso de corrosión actúa sobre los átomos de hierro oxidándolos y deteriorando la resistencia de las piezas metálicas, lo que obliga a trabajos de mantenimiento periódicamente que le cuesta al mundo anualmente el 3.4% del PIB global (DNV GL, 2015; Koch, 2017) En este sentido, existen diferentes métodos de protección del acero contra la corrosión, entre ellos está el galvanizado por inmersión en caliente, siendo uno de los más preferidos por la industria del acero, el cual, se basa en el sumergimiento de las piezas metálicas en zinc fundido, formando un recubrimiento que funciona como una barrera física y protección galvánica del acero (ANDI, 2013; Hernández-Betancur, 2018).

En la Figura 1 se muestra el diagrama de proceso de galvanizado en caliente, el cual consiste en varios baños donde las piezas de acero son sumergidas, la primera etapa es el pretratamiento, que incluye las sub-etapas consecutivas de desengrase, enjuague, decapado y fluxado que buscan maximizar la calidad del recubrimiento. En el desengrase se usan baños cáusticos calientes o baños levemente ácidos que eliminan los contaminantes como tierra, marcas de pintura, grasas y aceites superficiales usados en el corte de las piezas metálicas. el decapado, en esta etapa las piezas de acero son sumergidas en ácidos fuertes como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o una mezcla entre ácido fluorhídrico y nítrico que disuelven los óxidos de hierro superficiales del acero y genera irregularidades superficiales que maximizan calidad del recubrimiento en la inmersión en el baño de (Marder, 2000; Regel-Rosocka, 2010). En el fluxado, se sumergen las piezas en una solución de amonio de zinc y cloruro de zinc que protege la superficie de las piezas de la formación de óxidos. Terminada la etapa de

preparación superficial, se sumergen las piezas de acero en un baño de zinc fundido a una temperatura aproximada de 450 °C. El tiempo de operación de esta etapa varía en función de la formación de la aleación Zn-Fe y del tamaño de recubrimiento final deseado (IHOBE, 2000). Seguido a esto las piezas son retiradas y enfriadas por aire o por agua. Una vez el zinc este frío pasa por la inspección, evaluando si existen defectos y si el espesor del recubrimiento es solicitado por los clientes. Si las piezas no cumplen con los criterios de inspección, la pieza es rechazada, las piezas se llevan a un baño de desgalvanizado o en algunos casos al baño de decapado con el fin de eliminar las capas de Zn y poder reprocesar la pieza. Es importante destacar que el reprocesamiento de las piezas hace que, en la solución de decapado, hayan, además de iones de  $Fe^{+2}$ , iones de  $Zn^{+2}$  y otros iones, dependiendo de los productos utilizados en el pasivado (Ocampo et al., 2020).



**Figura 1** Diagrama de Galvanizado por inmersión en caliente. (Elaboración Propia)

Estudios precedentes de sostenibilidad realizados para el galvanizado por inmersión en caliente concuerdan que el decapado aporta la gran mayoría de vertimientos (Arguillarena, Margallo, Urtiaga, et al., 2021; Hernández-Betancur, 2018; Karkoszka, 2017), estos efluentes son generados con el paso de las diferentes piezas en el baño, gracias a que el aumento de la concentración de hierro, zinc y los otros metales disueltos disminuyen la capacidad decapante del ácido debido a la formación de cloruros de hierro que pueden llegar hasta concentraciones superiores de 200 g  $FeCl_2/l$ , lo cual, incrementa los tiempos de operación hasta un punto, en el cual no es viable operacionalmente continuar con esos ácidos, obligando a la industria del galvanizado por inmersión a realizar con mayor frecuencia cambios de grandes cantidades de ácido periódicamente en función de la concentración del ion Ferroso disuelto, lo cual,

implica un costo adicional debido al cambio del agente decapante y el tratamiento de vertimientos (IHOBE, 2000; Regel-Rosocka, 2010).

Estos efluentes son sustancias ácidas con una alta presencia de metales pesados en forma de sólidos disueltos o suspendidos. La concentración estos sólidos es en mayor medida cloruros de Fe y/o Zn y en menor cantidad Mn, Al o Cu (Abdulkarim et al., 2017; IHOBE, 2000; Regel-Rosocka, 2010), sin embargo, uno de los problemas principales de estos efluentes es la heterogeneidad de la composición de los metales pesados, especialmente en los procesos donde no se tiene un control efectivo de los tiempos de decapado. Esto hace que ninguno de los reportes o trabajos alrededor de los ácidos gastados coincida en concentraciones del vertimiento de los ácidos de decapado, encontrando que esta variable es dependiente del momento y donde es recogida la muestra.

La principal disposición final de estos ácidos es la neutralización debido a sus bajos costos y eliminación completa de los metales pesados a pH neutros cercanos a 9, para este proceso normalmente se usan soluciones muy poco concentradas de NaOH, soluciones con cal apagada en suspensión o con leche de magnesia (Bermeo Garay, 2017; Ocampo et al., 2020). Sin embargo, las dificultades de este procedimiento es la gran cantidad de reactivos necesarios para neutralizar el ácido, la producción excesiva de lodos contaminantes ricos en metales pesados, además del aumento significativo del volumen de vertimiento de las plantas de tratamiento.

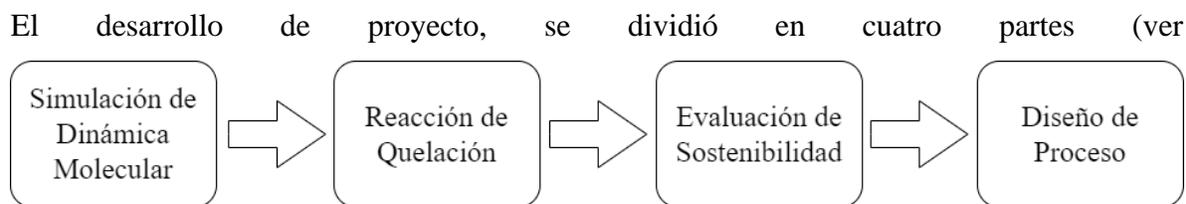
Estas desventajas han llevado a que se busquen diferentes alternativas para generar valor económico y mitigar los impactos ambientales. En la literatura (Pathak et al., 2016; Regel-Rosocka, 2010) se pueden encontrar desarrollos de una amplia variedad procesos para la recuperación del ácido o aprovechamiento de los metales disueltos. En este sentido, las alternativas que logran una recuperación del ácido gastado resultan de gran interés por la minimización de los volúmenes de vertimientos y los costos de mantenimiento de la etapa de decapado en las plantas de galvanizado; comercialmente la empresa italiana SOPRIN (SOPRIN, 2016) que ofrece una solución para la reutilización de los ácidos gastados del decapado en forma de proceso y producto “Multiacid” que es la base de la recuperación del ácido, asegurando un 95% de disminución de los costos de compra de HCl fresco, todo ello sin aumentar el volumen y sin generar emisiones. La información acerca producto

“Multiacid” la podemos encontrar en su hoja de seguridad (SOPRIN, 2014), que reporta una composición principalmente de ácido oxálico (AO) en 78-82%, ácido tartárico (AT) en un 15%-16.5% y en menor medida ácido cítrico (AC) en 5%-6%, lo que lleva a pensar que el proceso de SOPRIN trabaja con la precipitación de los iones metálicos como complejos insolubles, una técnica principalmente estudiada y aplicada en el sector de la agricultura y la metalurgia (Verma et al., 2019; Walco S.A., 1997). A pesar de ello, existen diferentes trabajos (Gylien & Salkauskas, 1998; Gyliene et al., 1997) que proponen el uso mezclas de ácido oxálico, ácido tartárico o ácido cítrico para la precipitación a diferentes pH de iones bivalentes como el plomo, cobalto, cobre o zinc, encontrando buenas eficiencias de extracción de los metales.

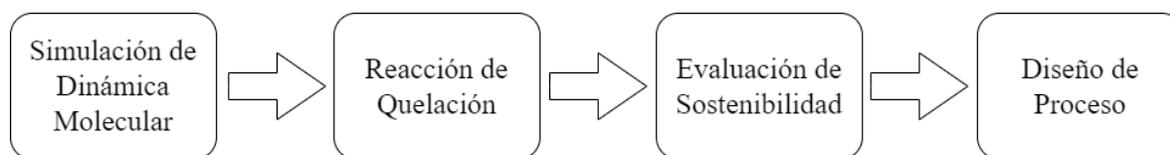
En retrospectiva el uso de diferentes ácidos orgánicos o mezclas de ellos en diferentes proporciones para la precipitación de los metales y recuperación de los ácidos de decapado es una propuesta atractiva para el sector del galvanizado, puesto que reduce en gran medida la problemática ambiental y económica que conlleva el cambio y neutralización de los ácidos gastados. A pesar de ello, la falta de información acerca del proceso reactivo juega un papel crucial para su implementación, sumado a que el sistema de los ácidos gastados cuenta con una amplia gama de iones metálicos que pueden afectar a la reacción con los ácidos orgánicos y disminuyen la eficiencia de la separación del hierro (II).

Bajo este panorama, es factible explorar la pregunta de investigación ¿Será posible recuperar los ácidos gastados de decapado mediante el uso de ácidos orgánicos como agentes quelantes con el objetivo de recircularlos en el proceso de galvanizado en caliente, disminuyendo así el impacto ambiental y económico de los vertimientos ácidos del decapado?

Para resolver esta pregunta el proyecto se propone una metodología innovadora que busca demostrar con técnicas de simulación molecular para probar la factibilidad de la reacción, metodologías de experimentación que evidencie eficiencia de la reacción en la remoción del  $\text{Fe}^{+2}$ , el uso de análisis de indicadores que demuestre la sostenibilidad de la reacción de quelación de precipitación de metales pesados con de ácidos orgánicos. Por último, como agregado se realizó un diseño del proceso preliminar basado en los resultados anteriores.



**Figura 2).** (a) Se estudió el comportamiento de las moléculas mediante las técnicas de simulación de dinámica molecular con un énfasis en las interacciones de los iones metálicos y los ácidos orgánicos en una solución de ácido gastado de decapado. (b) Se preparó una solución patrón con las concentraciones de los ácidos gastados de decapado de 83 g HCl/l, 80 g  $\text{Fe}^{+2}$ /l y 115 g  $\text{Zn}^{+2}$ /l, con el fin de evaluar los efectos en la precipitación de los iones de hierro ( $\text{Fe}^{+2}$ ) al variar la cantidad  $\text{Zn}^{+2}$  en solución, ácido oxálico y ácido tartárico durante la reacción de quelación. (c) Con base en los resultados obtenidos en los pasos anteriores se realizó una comparación mediante el uso de indicadores de sostenibilidad para las reacciones de reacción de quelación con ácidos orgánicos y la neutralización de los ácidos gastados con diferentes agentes alcalinos, esto permite calcular y comparar la sostenibilidad de estos procesos. (d) Por último, se realiza un diseño para el cálculo de costos de producción y balance de materia del proceso.



**Figura 2** Etapas de desarrollo del proyecto de investigación

Con esto ya establecido en el primer capítulo se encuentra la contextualización del proceso y sus residuos de galvanizado y decapado, se caracteriza y se muestran diferentes avances en las etapas de recuperación de los ácidos gastados de decapado y sumado a esto se hace un pequeño recorrido alrededor de los desarrollos de los modelos de simulación de dinámica molecular de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ .

En el segundo capítulo la discusión se centra en las metodologías seleccionadas para el cumplimiento de los objetivos, siendo explícitos en los procedimientos y herramientas utilizadas.

El tercer capítulo presenta el planteamiento de la simulación de dinámica molecular y las funciones de distribución radial, la ejecución de la metodología experimental que evaluaron el efecto del  $Zn^{+2}$ , ácido oxálico y ácido tartárico en la eliminación de hierro de una solución patrón de ácidos gastados. Posteriormente se evalúa la sostenibilidad de cuatro rutas químicas para el tratamiento normal de los ácidos gastados y se comparó respecto a la quelación de metales pesados con ácido orgánicos teniendo en cuenta los resultados de mayor remoción. Con todos los resultados finales se presenta un diseño preliminar del proceso donde se especifica los balances de materia y consideraciones.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones para futuras investigaciones y avances en el estudio de esta ruta química.

## 1. Contextualización

### 1.1. Proceso de Galvanizado por Inmersión en Caliente

El acero al carbón es uno de los materiales más importantes del mundo, con una producción mundial de 189 millones de toneladas de metal en el año 2020 (World Steel Association, 2020; Yellishetty et al., 2010). Este material se consume en diversas industrias como el de la construcción que usa el 52% del total producido, seguido por la industria de equipamiento mecánico con 16% y la industria de automóviles con 12% resto se reparte entre producto con aplicaciones domésticas, material eléctrico e industria del transporte.

Esta diversidad de aplicaciones es gracias a sus propiedades mecánicas y a la facilidad de modificarlas durante el proceso de producción, sin embargo, una de las desventajas es su tendencia a la corrosión, que puede llevar a inutilizar las piezas hasta un punto donde es más conveniente un cambio de las mismas. Entre los métodos de protección del acero contra la corrosión está el galvanizado por inmersión en caliente, que tiene como ventajas bajos costos de mantenimiento y la posibilidad de aplicar a piezas con diferentes geometrías y tamaños.

El galvanizado en caliente funciona mediante el recubrimiento de piezas metálicas con zinc y es tan importante que datos del 2016 del grupo International Zinc Association (IZA) (IZA, 2017) señala que el 60% de la producción mundial de este metal es utilizado para este fin. El zinc aporta una protección física y galvánica contra la corrosión extendiendo la vida útil del metal, lo que permite que las piezas galvanizadas sean las adecuadas a utilizar en ambientes altamente corrosivos como en atmósferas marinas o industriales, en matrices de cemento reforzado o enterrado en suelos ácidos (American Galvanizers Association, 2008; ANDI, 2013).

Estos procesos pueden ser continuos o por lotes dependiendo del tamaño de material que se desee procesar. En este sentido, las plantas continuas están diseñadas principalmente para el recubrimiento de pequeñas piezas metálicas, varillas o laminas; en contraparte, el proceso por lotes puede recubrir secciones grandes de metal con diversos tipos de geometrías (American Galvanizers Association, 2015; ANDI, 2013; IHOBE, 2000).

### 1.1.1 Sostenibilidad del Proceso de Galvanizado por Inmersión en Caliente

El galvanizado por inmersión en caliente es un proceso simple que genera buenos resultados contra la corrosión, es aplicable en piezas metálicas de diferentes tamaños y formas, pero, para lograr esto se necesitan grandes cantidades de sustancias peligrosas lo que implica grandes emisiones gaseosas, líquidas y sólidos que con el auge de las políticas para la protección y preservación del medio ambiente se han hecho más importantes (Arguillarena, Margallo, Urriaga, et al., 2021; Hernández-Betancur, 2018). Debido a esto, diferentes organizaciones de galvanizado y gremios de productores de zinc han enfocado sus estrategias de mercadeo a demostrar la sostenibilidad social, económica y ambiental de este proceso. Para ello, han utilizado estrategias como el estudio de análisis de ciclo de vida del galvanizado en caliente y sus beneficios respecto a otras estrategias de recubrimiento.

Por ello, IZA en el año 2008 (American Galvanizers Association, 2008; IZA, 2014) realizó un análisis de residuos por el galvanizado por inmersión en caliente, ejecutando un análisis de ciclo de vida con datos recolectados de empresas de todo el mundo, evidenciando que es un proceso amigable con el medio ambiente respecto a la huella de carbono generada. Demostrándose que el impacto real de la huella de carbono no se da en el proceso de galvanizado, por el contrario, son las emisiones generadas por la producción minera del zinc las que generan el mayor impacto. Con el paso de los años, se han ido haciendo comparaciones con otras estrategias de protección contra la corrosión como los recubrimientos de pintura anticorrosiva (Arguillarena, Margallo, & Urriaga, 2021), calculado que el ciclo de vida del galvanizado aporta aproximadamente la mitad de CO<sub>2</sub> por m<sup>2</sup> de metal protegido comparado con las pinturas anticorrosivas.

Estos resultados no son ajenos para las empresas de galvanizado puesto que la sostenibilidad es parte fundamental para sus estrategias de promoción, sumado, a que los largos tiempos de vida útil de las piezas galvanizadas, su fácil reprocesamiento y mantenimiento ha demostrado beneficios económicos a largo plazo respecto con los recubrimientos epóxicos y las pinturas anti corrosivas (Arguillarena, Margallo, & Urriaga, 2021; Rossi et al., 2017), haciendo que esta alternativa sea muy competitiva.

No obstante, para hablar de sostenibilidad también se deben considerar los residuos sólidos y líquidos generados, los cuales, no son tan mencionados por las empresas galvanizadoras en sus informes de sostenibilidad. Como se ha mencionado, las etapas del galvanizado se realizan por sumergimiento en piscinas de sustancias peligrosas, las cuales, tienen una vida útil y al finalizar ésta, se debe tratar adecuadamente para cumplir con las características exigidas por instituciones gubernamentales con el objetivo de minimizar el impacto ambiental, para lo cual, se hace necesario entender los residuos generadas en cada una de las etapas del galvanizado por inmersión en caliente.

### 1.1.2 Residuos del galvanizado en caliente

Uno de los grandes problemas del galvanizado en caliente son sus residuos líquidos y sólidos, los cuales son producidos, principalmente en las etapas pretratamiento debido a la desactivación de estos baños. Por esto, es crítico que desde el inicio del proceso de galvanizado por inmersión en caliente se determine los mecanismos de desactivación, con el fin, mantener los tiempos de producción constante y proponer alternativas que aumenten la vida útil de estos baños disminuyendo los costos de mantenimiento (Arguillarena, Margallo, Urtiaga, et al., 2021; Hernández-Betancur, 2018).

La desactivación de las etapas de pretratamiento hace referencia a la disminución de la reactividad de las sustancias debido a la acumulación de suciedad en los baños. Esto produce una caída en la eficiencia de las etapas de pretratamiento, por lo cual es necesario tener plan de mantenimiento para la limpieza o reactivación de los baños (IHOBE, 2000). Es importante mencionar que, aunque existen estrategias de mantenimiento para aumentar la vida útil, éstos llegan a un punto donde no es viable continuar con su uso y se hace necesario un cambio total o parcial de las sustancias.

En el desengrase alcalino, la desactivación dependerá de la cantidad de grasas y aceites solubilizadas e insolubles en el baño. Una ventaja de estos procesos es que no se generan grandes cantidades de emulsiones estables, por lo cual, se puede realizar un proceso separación física de las sustancias oleosas. En contraparte, en el desengrase ácido usan sales fosfatadas y ácido fosfórico que sumado a los agentes tensoactivos generan emulsiones estables que son difíciles de romper, por lo cual, no se generaran las dos fases en el baño y

no será posible retirar estos aceites utilizando filtración o desnatadoras, lo que implica que una vez desactivado el desengrase ácido se hace necesario realizar un cambio de los baños (Finlayson et al., 2016).

Por su parte, en el decapado, se utilizan normalmente soluciones concentradas de HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que solubilizan los óxidos superficiales, haciéndolos reaccionar para formar cloruros o sulfatos, es así que la concentración de los iones Fe<sup>+2</sup> y Zn<sup>+2</sup> son los responsables de disminuir la efectividad del baño de decapado (Ocampo et al., 2020; Regel-Rosocka, 2010), en este caso, se hace necesaria una separación de sales disueltas en un medio ácido, lo que implica que los procesos físicos para prolongar la vida útil de esta etapa sean muy difíciles de aplicar, por lo cual, usualmente se aplica la metodología Kleingarn (Campano, 2012) que separa una parte de los ácidos gastados para enviarlos a las plantas tratamiento de aguas residuales y la reemplaza con ácido fresco para disminuir la concentración de los iones en el baño, esto permite que no se generen grandes cantidades de vertimientos peligrosos (Hernández-Betancur, 2018).

En el caso del fluxado, es de señalar que es una de las etapas más longevas del proceso llegando a periodos de vida útil entre 5 a 6 años, dado que la mayor parte de la suciedad de las piezas metálicas han sido eliminadas en las etapas anteriores (Hernández-Betancur, 2018; IHOBE, 2000). Estos baños que también son ácidos pueden reaccionar con el hierro de la superficie de las piezas aumentando la concentración de cloruros de hierro, sin embargo, la mayor causa de desactivación de los baños de fluxado se da por el arrastre de las piezas metálicas, lo que hace que se disminuya la concentración de cloruro de zinc y cloruro de amonio, lo que se soluciona al añadir regularmente soluciones frescas de las sales para recuperar la reactividad del baño y su volumen.

Por último, los pretratamientos no son los únicos generadores de residuos, el baño de galvanizado genera tres tipos subproductos, el primero de ellos son matas de zinc que son aleaciones de zinc-hierro causadas por el arrastre de sales de hierro al baño de galvanizado, y es probablemente el residuo más importante a controlar, puesto que pueden generar puntos calientes que desgasten el recipiente del zinc fundido, aumentando el riesgo de ruptura y derrame. Normalmente es controlada con lavados con agua fresca después del decapado para evitar el arrastre sales de hierro y etapas de secado eficientes posterior al fluxado, además de

mantener temperaturas del baño de zinc fundido entre el rango de 449-465 °C. El segundo residuo son las cenizas de zinc que se forman en la superficie del zinc fundido que se encuentra en contacto con aire reaccionando con el oxígeno formando una capa superficial de óxido de zinc que puede ser removida por los operarios para evitar contaminación en el recubrimiento final de la pieza. Por último, se encuentran las salpicaduras de zinc que se dan por goteo durante el transporte hacia la zona de enfriamiento de la pieza metálica una vez ha sido galvanizada, esta se compone en su mayoría de óxido y polvo de zinc, lo que lo hace posible que se reingresar al baño de zinc fundido (IHOBE, 2000).

En la Tabla 1 se muestran las sustancias que componen los residuos y vertimientos generados de las etapas descritas anteriormente. Lo cual, confirma que este proceso genera una cantidad apreciable de sustancias químicas peligrosas, que sin un buen tratamiento pueden llevar a problemas ambientales, llevando a pérdidas económicas a largo plazo, además, con el surgimiento de políticas más estrictas para la protección de los recursos naturales más las empresas de galvanizado deben innovar, buscando minimizar sus gastos de operación.

**Tabla 1** Residuos y vertimientos de las etapas del galvanizado por inmersión en caliente (Finlayson et al., 2016; IHOBE, 2000)

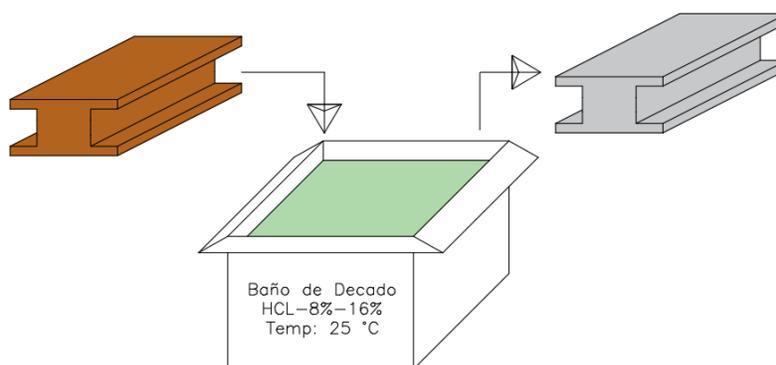
Etapa	Residuos/Vertimientos
Desengrase	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Baños gastados de desengrase ácidos:               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ácido Clorhídrico</li> <li>• Ácido Fosfórico</li> <li>• Emulsificantes.</li> <li>• Agentes Anticorrosivos</li> <li>• Agentes Tensoactivos</li> <li>• Aceites libres o emulsificador</li> <li>• Grasas libres o emulsificador</li> <li>• Lodos, polvo u óxidos superficiales</li> <li>• Metales pesados disueltos.</li> <li>• Agentes Reductores de Vapores</li> </ul> </li> </ul>

- 
- |                              |   |
|------------------------------|---|
| Decapado /<br>Desgalvanizado | <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Baños gastados de desengrase básico:<ul style="list-style-type: none"><li>• Hidróxido de Sodio</li><li>• Carbonatos</li><li>• Silicatos</li><li>• Sales Fosfatadas</li><li>• Agentes tensoactivos</li><li>• Emulsificantes</li><li>• Aceites</li><li>• Grasas</li><li>• Lodos, polvo u óxidos superficiales</li></ul></li><br/><li>➤ Baños de decapado gastados:<ul style="list-style-type: none"><li>• Ácido Clorhídrico</li><li>• Ácido Sulfúrico</li><li>• Metales pesados en forma de Cloruros o Sulfatos (Principalmente Fe y Zn).</li><li>• Agente Anticorrosivos</li><li>• Agentes Reductores de Vapores</li></ul></li></ul> |
| Fluxado                      | <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Baños de Fluxado:<ul style="list-style-type: none"><li>• Ácido Clorhídrico</li><li>• Cloruro de Amonio</li><li>• Cloruro de Zinc</li><li>• Cloruro Potásico</li><li>• Hidróxido de hierro insoluble</li><li>• Lodos, polvo u óxidos no reactivos.</li><li>• Emisiones de vapores de HCl, NH<sub>3</sub></li><li>• Emisiones de humos de NH<sub>4</sub>Cl o ZnCl<sub>2</sub></li></ul></li></ul>   |
| Galvanizado                  | <ul style="list-style-type: none"><li>➤ Baño de Zinc Fundido:<ul style="list-style-type: none"><li>• Matas de Zinc</li><li>• Cenizas de Zinc (ZnO<sub>2</sub>)</li><li>• Salpicaduras de Zn</li></ul></li></ul>   |
-

Si bien se puede asegurar que las emisiones del proceso de galvanizado son mínimas, Hernández en el 2018 y más adelante Arguillarena en 2021 (Arguillarena, Margallo, Urtiaga, et al., 2021; Hernández-Betancur, 2018) señalaron que los residuos sólidos y efluentes líquidos del galvanizado por inmersión en caliente tienen un impacto ambiental potencialmente peligroso, encontrando que las etapas críticas son el decapado y el fluxado debido a la cantidad de metales pesados disueltos y sus bajos pH, en especial, el decapado por tener una generación constante de residuos debido a su desactivación, es así como se hace pertinente hacer un enfoque especial al decapado en mayor profundidad.

### 1.1.3 Decapado

Como se ha mencionado el decapado es la etapa que procede al desengrase y tiene como objetivo eliminar las capas superficiales de óxidos generados por la corrosión ambiental o producidas por las altas temperaturas durante el corte las piezas (ver Figura 3), generalmente la escoria superficial a eliminar es en su mayoría óxidos de hierro II y algunas trazas de óxidos de otros metales de transición (Regel-Rosocka, 2010).



**Figura 3** Diagrama de etapa de decapado (Elaboración propia)

Para el decapado se utiliza una mezcla entre ácido fuerte que puede ser HCl entre 8% -12% a temperatura ambiente o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 6% - 9% a temperatura entre 65 °C – 85 °C, un agente anticorrosivo que protege del desgaste del ácido sobre la superficie de la pieza metálica y un agente antivapores que controla el H<sub>2</sub> producido en la reacción del hierro metálico (IHOBE, 2000), en la Tabla 2 se encuentra las reacciones de decapado que ocurren en la superficie de las piezas metálicas entre los óxidos de hierro y el HCl, se denota que las reacciones son ligeramente exotérmicas y que existe una liberación hidrogeno.

**Tabla 2** Reacciones de decapado

#	Reacción	$\Delta H_r^\circ \left( \frac{kJ}{mol} \right)$
1	$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$	-102.8
2	$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$	-130.4
3	$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$	-89

El decapado permite mejorar el enlace hierro-zinc, además, el ácido también ataca la superficie de la pieza metálica generando rugosidad que mejoran la adherencia del recubrimiento final (Marder, 2000). Sin embargo, un mal manejo del tiempo del decapado puede llevar a un daño en la estructura del metal alterando así las propiedades mecánicas e inutilizando las piezas.

El tiempo de decapado varía en función de las condiciones de operación del baño principalmente de la temperatura, la geometría de la pieza, la cantidad de  $\text{FeCl}_2$  disuelto y la agitación.

De este conjunto, la variable que controla la operación es la cantidad de  $\text{Fe}^{+2}$  disuelto que define la reactividad del baño. Al igual que el desengrase las plantas de decapado definen valores límites de  $\text{Fe}^{+2}$  disuelto en sus etapas de decapado, que se establecen teniendo en cuenta los tiempos de operación y la calidad del recubrimiento final.

Cuando se llega a este límite por lo general se hace necesario una renovación parcial de los baños que son un vertimiento ácido saturado en metales pesados, es por ello, que para minimizar la cantidad de vertimientos se trabaja el procedimiento Kleingarn que permite la recuperación parcial de los baños (Campano, 2012), reemplazando un volumen de los baños gastados con HCl al 37% fresco.

#### 1.1.4 Desactivación de los baños de Decapado

Como se ha mencionado los baños de decapado sufren una desactivación debido al paso de las piezas por el baño, normalmente esta desactivación hará que la eliminación de los óxidos superficiales sea un proceso más lento o no se logre realizar con éxito, por ello, se hace necesario entender este mecanismo, sus residuos y formas de reactivación.

La desactivación es un concepto complejo que depende factores como la concentración del HCl, concentración de  $\text{Fe}^{+2}$  disuelto, temperatura de operación y sistemas de agitación del baño (Campano, 2012; Hernández-Betancur, 2018; IHOBE, 2000). Industrialmente esta etapa es generalmente controlada teniendo en cuenta el concepto de los operarios que

evidencian una disminución en la calidad del decapado, esto ocurre dado que no existe una forma eficiente y barata de determinar cuándo un baño de decapado está desactivado.

Una vez desactivado este baño, se hace necesario reactivar la operación sin generar muchos residuos, como se ha mencionado anteriormente, se elimina parte de los ácidos gastados y se reemplaza con HCl fresco.

Estos ácidos descartados normalmente no cuentan con una concentración constante, normalmente la composición de estos vertimientos es valor dependiente del momento y lugar de recolección de la muestra, por lo cual existe muchas concentraciones de  $\text{FeCl}_2$  reportadas como se muestra en la Tabla 3., estas altas concentraciones le otorgan a este vertimiento un potencialmente recuperable y bajo tratamientos metalúrgicos generar un valor agregado.

**Tabla 3** Concentraciones de Fe, Zn y HCl de ácidos gastados de decapado

Autor que reporta	Concentraciones de Fe (g/l)	Concentraciones de Zn (g/l)	Concentraciones de HCl (g/l)	
Tang, J. & otros. (2016)	60 – 120	-	111.9	(Zhang et al., 2015)
Liu, S. & otros 2017.	50 – 150	-	-	(Liu et al., 2017)
Regel-Rosocka, M., S & otros (2007).	30 – 250	5 – 130	< 80	(Regel-Rosocka et al., 2007)
Sastri, V. S & otros (2010).	< 200	-	< 200	(Sastri et al., 2010)
Cunha, T. N. D. & otros (2020).	10 – 150	12 – 120	10 – 150	(Cunha et al., 2021)
LIBRO BLANCO PARA	140 – 150	20 – 200	30 - 50	(IHOBE, 2000)

---

MINIMIZACION  
DE RESIDUOS Y  
EMISIONES  
GALVANIZADO  
EN CALIENTE

Regel-Rosocka, M., S (2010).	30 – 160	20 – 110	237 – 10	(Regel- Rosocka, 2010)
---------------------------------	----------	----------	----------	------------------------------

---

Esta heterogeneidad en la concentración hace que el tratamiento de los vertimientos no sea fácil el manejo para su recuperación y sean enviados a procesos de neutralización, donde, se pierde los ácidos y se generan grandes cantidades de lodos (Bermeo Garay, 2017; IHOBE, 2000).

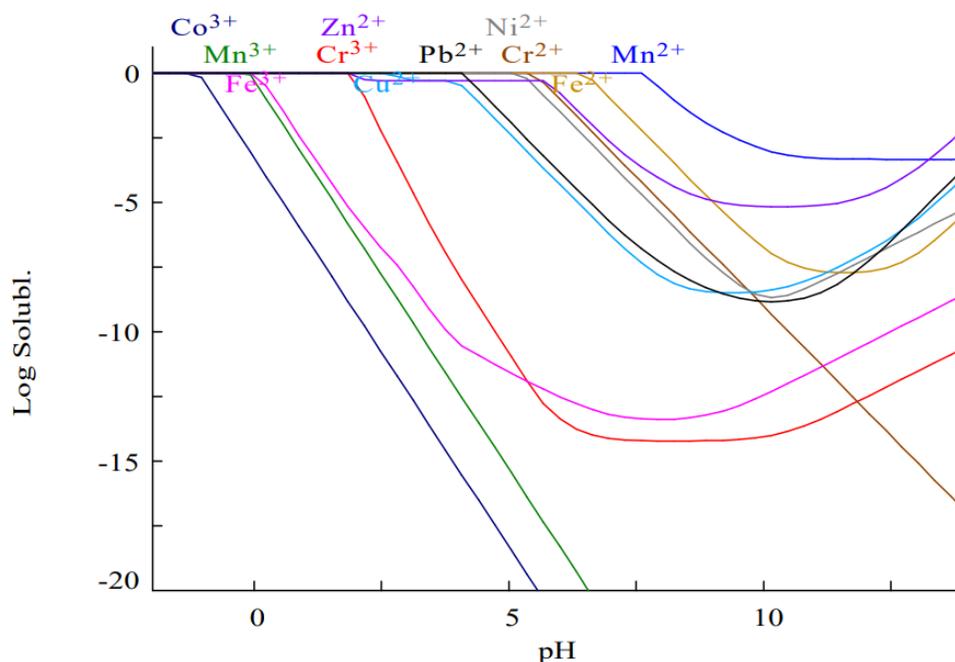
#### 1.1.5 Tratamiento de los vertimientos de los baños de Decapado

En Colombia existe la resolución 631 de 2015 que establece las concentraciones de los vertimientos para las diferentes industrias del país, Ver Anexo 1. Dado que es un vertimiento ácido con un contenido alto de metales pesados, la forma más usual para el tratamiento de estos residuos líquidos es mediante la neutralización y precipitación de los metales como hidróxidos.

Se ha reportado (Bermeo Garay, 2017) que este proceso normalmente se lleva a cabo con suspensiones o soluciones lechadas de los hidróxidos insolubles de magnesio o calcio, estos agentes alcalinos son los preferidos debido a sus bajo costo y alta disponibilidad. La reacción de neutralización es normalmente acompañada de la reacción de oxidación del  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$  que asegurar la precipitación total del hierro iónico.

Esta reacción fue estudiada por Morgan y Lahav en 2007 (Morgan & Lahav, 2007) demostrando la espontaneidad a pH neutros con concentraciones normales de oxígeno disuelto. Esta neutralización se lleva hasta un rango de pH 8-9 siendo el límite permitido por la norma y

también el mínimo de solubilidad para muchos de los iones metálicos (ver Figura 4). Sin embargo, el pH final varía de acuerdo a los requerimientos ambientales.



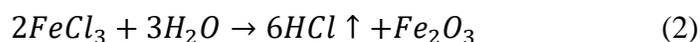
**Figura 4** Solubilidad de diferentes especies iones metálicas en función del pH, Grafica de elaboración propia realizada con el software libre Hydra-Medusa.

Las salidas de este proceso generan dos corrientes, la corriente sólida compuesta principalmente de hidróxidos metálicos insolubles que junto al exceso de las soluciones lechadas generan grandes cantidades de lodos; por otro lado, la solución líquida es rica en cloruros y en el metal del agente alcalino utilizado (Ocampo et al., 2020).

Como se hace evidente este proceso no permite la recuperación óptima del ácido o de los metales disueltos, por lo cual, se han propuesto diferentes alternativas para el aprovechamiento de estos residuos o su minimización. Estos procesos han sido ampliamente estudiados y se han desarrollado diferentes tipos clasificación, en este caso se usó una discriminación por el tipo de proceso en térmicos, físicos y reactivos.

- **Los procesos térmicos** son aquellos que usan elevadas o bajas temperaturas para la recuperación de los ácidos gastados, en el caso de los procesos que usan elevadas temperaturas, se han propuestos (Adham, 2006; Bascone et al., 2016; Lawrence, 1996) procesos pirometalúrgico basado en la reacción de formación óxidos de hierro

que se da a temperaturas entre 450-800 °C, esta dependerá del tipo reactor, si es de lecho fluidizado o de aspersión, esta operación se basan en las reacciones pirometalúrgicas reportadas en las ecuaciones (1 y (2). Que muestran una liberación de HCl gaseoso y al mismo tiempo formación óxidos metálicos de hierro, dado a la complejidad del manejo de sustancias corrosivas y los grandes costos energéticos estos procesos son recomendados para plantas de gran tamaño.



Otro problema de estos procesos es la presencia de otros metales contaminantes en los ácidos gastados en especial el zinc, el cual, a estas temperaturas en los reactores de lecho fluidizado puede fundirse y saturar el lecho generando problemas de fenómenos de transporte al interior del reactor.

Para el caso de los reactores de baja temperatura, se ha estudiado (Devi et al., 2014) los procesos de extracción y cristalización, en este proceso se agrega  $H_2SO_4$  y disminuye la temperatura hasta 0 °C para formar cristales de sulfato de hierro heptahidratado, la principal desventaja de este proceso es la purificación del HCl que requiere una posterior evaporación.

- **Los procesos de físicos** probablemente sean los más extendidos y de mayor comercialización puesto que ofrecen la posibilidad de recuperación sin realizar cambios químicos en los ácidos gastados, el primer grupo de estos procesos consisten en el uso de barreras físicas especialmente diseñadas para la captura de los iones metálicos y recuperación del HCl, los procesos son simples y se valen de la afinidad electrónica que existe entre los iones metálicos que son partículas con cargas positivas y altos niveles de energía.

Estos procesos se pueden resumir en dos tipos, procesos con resinas de intercambio iónico o proceso que utilizan membranas semipermeables. Las desventajas de estas

etapas de separación, es su difícil implementación como único tratamiento de los ácidos gastados puesto que cuentan con baja eliminación de los metales y requieren mantenimiento periódico por saturación o envenenamiento de las membranas o las resinas de intercambio (Carrillo-Abad et al., 2012; Csicsovszki et al., 2005; Culcasi et al., 2019; Gurreri et al., 2020).

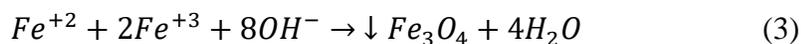
El segundo grupo son los procesos que usan extracción líquido-líquido, esta separación usa una fase orgánica que extrae los iones metálicos de los ácidos gastados (fase acuosa); existen diferentes tipos de solventes comerciales los cuales están normalmente disueltos en solventes como queroseno o xileno y estos se clasifican de acuerdo a su pH en:

- Solventes básicos (Aminas cuaternarias o terciarias)
- Solventes neutros (Alcanos fosfatados)
- Solventes ácidos (Ácidos organosfosforados)

El principal problema de estas técnicas es la baja selectividad en la extracción de una solución con diferentes iones metálicos disueltos, además, se ha demostrado que requiere una gran cantidad de solvente para logra una óptima extracción, en algunos casos requiere una relación 3:1 de volumen de solvente/volumen de ácido gastado, De otro lado, también existe la posibilidad de formación de emulsiones durante la extracción contaminando aún más los ácidos. (Flett, 2005; Mansur et al., 2008; Randazzo et al., 2019; Regel-Rosocka, 2010).

- **Los procesos reactivos**, son los más comunes para el tratamiento de los vertimientos de los ácidos gastados. Entre estos están los procesos de neutralización, que generan grandes cantidades de residuos sólidos y vertimientos ricos en cloruros (Bermeo Garay, 2017). No obstante, existen los procesos de coprecipitación que consiste en la reacción entre  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , lo cual, es una neutralización controlada, con temperaturas en el rango de 50-90 °C y atmósfera inerte, que promueve la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  coloidal a pH de 11. En estas condiciones, el  $\text{Fe}^{+3}$  se no se genera durante la neutralización, para lo cual se hace necesario usar agentes oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$  o

KMnO<sub>4</sub> que reacciona y precipitan formando Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como se muestra en la ecuación (3) (Kuskova et al., 1991; Tang et al., 2016; Wan et al., 2016).



Una de las desventajas de este proceso de coprecipitación es que al igual que la neutralización convencional no se recupera el ácido, sumado a que necesita condiciones especiales para la reacción haciéndolo menos viable y operacionalmente más complejo.

Por último, está el **proceso de precipitación de los iones con ácidos orgánicos o quelación**. Si bien la quelación es un proceso químico ampliamente estudiado su utilidad para el tratamiento de aguas residuales ha sido poco investigada. En este sentido este proceso ofrece la posibilidad de recuperar el ácido clorhídrico y los iones metálicos a temperatura ambiente. Este potencial de recuperación hace que esta técnica sea de interés de investigación y permita generar una nueva opción para el procesamiento y disminución de residuos del decapado (Burckhard et al., 1995; Gyllien & Salkauskas, 1998; Naznin et al., 2017a; Tripathi, 2020).

### 1.1.6 Reacción de quelación y su potencial uso en el tratamiento de los ácidos gastados de decapado

Los procesos de quelación son las reacciones químicas que involucran la formación de una estructura anillada compleja alrededor de un ion metálico con valencia igual o mayor a 2; Estas reacciones utilizan sustancias químicas denominadas agentes quelantes o ligandos, que son sustancias capaces de reemplazar las moléculas de agua que rodean los iones en solución cambiando sus propiedades físicas y químicas. Estos se clasifican en función del número de sitios capaces de formar uniones de coordinación, ejemplos de estas sustancias son los ácidos oxálico, tartárico, cítrico y el Etilen-Diamino-Tetra-Acético (EDTA) (Walco S.A., 1997).

Estos complejos metálicos que secuestran los iones metálicos tienen diferentes aplicaciones como la hidrometalurgia, nutrición vegetal, tratamiento de residuos o remoción de metales pesados del suelo. En cuanto su potencial uso en los ácidos gastados de decapado se ha estudiado poco, uno de estos trabajos es el presentado por Gylienè en 1997 (Gyliene et al., 1997) que usó ácidos orgánicos para la precipitación y recuperación de metales de soluciones de galvanoplastia que usando el ácido tartárico (AT), ácido cítrico (AC) y ácido oxálico (AO) a un rango amplio de pH para precipitar Ni(II), Zn(II), Co(II) y Fe(II), concluyendo que el AO es especialmente útil para la recuperación de total del Zinc y que el AT junto al AC tiene una mayor efectividad de remoción a pH entre 4 – 5 para los iones Zn(II) y Fe (II).

Un año después este mismo autor estudio la aplicación de los ácidos orgánicos en la descontaminación de aguas residuales ricas en metales pesados como Ni(II), Cu (II), Zn(II), Sn(I – I) y Fe(II) (Gylien & Salkauskas, 1998). En esta investigación se determinó que el AO tiene la característica de generar complejos insolubles en soluciones ácidas con la mayoría de las especies metálicas disueltas.

Xu en 2008 (Xu, 2008) uso vertimientos de galvanizado electrolítico para estudiar la precipitación de iones de Cr, Cu y Ni en rangos de pH entre 1 a 6 usando como agentes quelantes EDTA, hidróxido de amonio y ácido cítrico, logrando remociones de hasta el 99% a pH 6, demostraron también que los complejos con estos agentes quelantes eran poco estables a pH ácidos.

Ya en el año 2017, Naznin (Naznin et al., 2017) presentaron la remoción de iones metálicos en solución de descontaminación electroquímica provenientes de plantas de energía nuclear, logrando remociones de 90% de Fe y 95% de Co en soluciones ácidas de  $H_3PO_4$ . Este mismo año Lee (Lee et al., 2017) usó la precipitación con AO en la extracción líquido-líquido de Zn con tributil fosfato utilizando la quelación ácido oxálico para la regeneración del solvente en medio ácido.

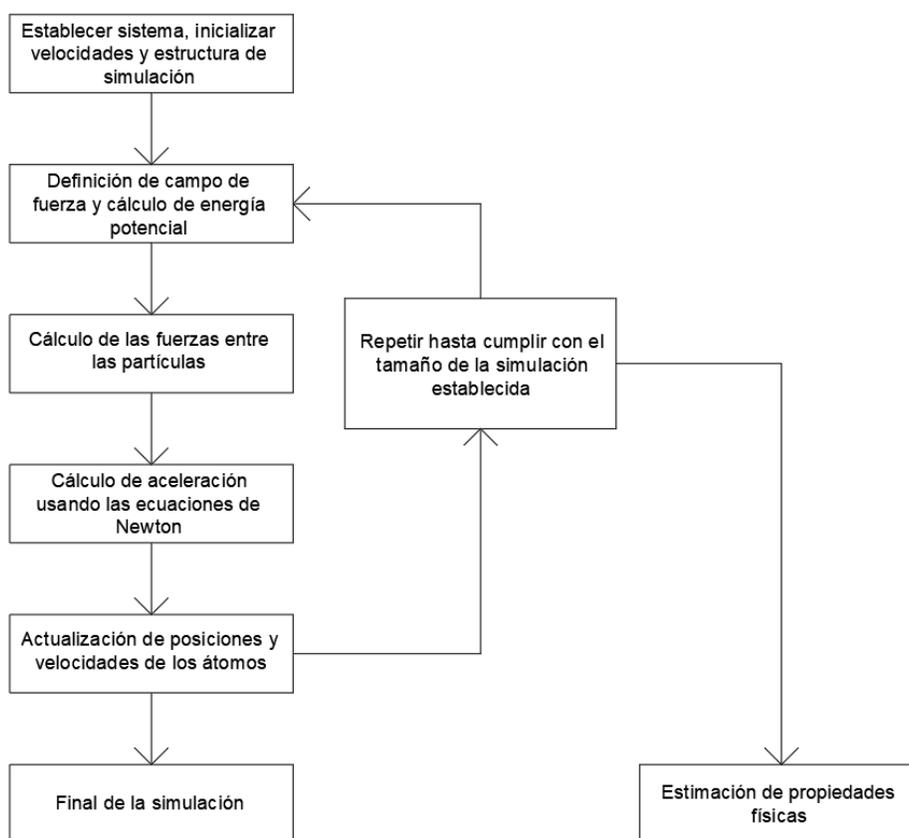
Como se ha visto en las fuentes bibliográficas el ácido oxálico es el principal agente quelante capaz de estabilizar sus complejos insolubles a pH bajo, haciendo factible de explorar la exploración de su uso. En este sentido existe un producto desarrollado por la empresa italiana SOPRIN que consiste en una mezcla de ácido oxálico, ácido tartárico y ácido cítrico. Lo cual,

influyó en el desarrollo del presente proyecto con el fin de explorar la extracción los iones ferrosos y de zinc a partir de soluciones ácidas gastadas.

## 1.2.Contextualización de la Simulación de Dinámica Molecular

### 1.2.1 Dinámica molecular (MD)

La simulación de dinámica molecular es una técnica computacional basada en la resolución la ley de movimiento convencional de newton y el uso de diferentes conceptos de la mecánica cuántica para predecir la ubicación de un conjunto átomos en función en el tiempo Figura 5, esta es una herramienta que permite calcular propiedades de equilibrio y no equilibrio en sistemas complejos de forma económica, eficaz y precisa.



**Figura 5** Algoritmo de cálculo de MD

Esta herramienta requiere gasto computacional de procesamiento elevado que tuvo sus inicios en los 50's (Alder & Wainwright, 1957; Metropolis et al., 1952) y un entendimiento de algoritmo de resolución profundo se ha ido desarrollando con la comprensión de las diferente

fenómenos cuánticos, sin embargo, la diversificación de herramientas más accesibles al usuario para las simulaciones de MD y el desarrollo de sistemas computacionales orientados a maximizar las velocidades de procesamiento generan un potencial de aplicabilidad en ingeniería enorme, este es el caso de este trabajo que busca estudiar un sistema complejo de recuperación de los ácidos gastados del decapado del proceso de galvanizado en caliente, proponiendo un sistema simplificado, donde se simulara una reacción de precipitación con ácido oxálico y ácido tartárico de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  en soluciones de HCl.

### 1.2.2 Interacciones Moleculares

La base del algoritmo de MD son las interacciones entre partículas. Estas son definidas mediante los campos de fuerzas, que hacen referencia a definiciones cuánticas que buscan enmarcar todas las interacciones entre los átomos, en otras palabras, es la herramienta que regida por el balance de energía permite calcular las posiciones y condiciones de las partículas del sistema, estas interacciones pueden ser de origen experimental, cálculos de alta precisión cuánticos o una combinación de ambos. Casi siempre estas interacciones se dividen en dos tipos las interacciones enlazantes y las no enlazantes (Ver ecuación (4)).

$$E_{Total} = E_{No\ Enlazante} + E_{Enlazante} \quad (4)$$

Las interacciones no enlazantes hacen referencia a las interacciones de atracción y repulsión o fuerzas Van der Waals y a las interacciones electrostáticas. Normalmente las fuerzas de atracción y repulsión son modeladas mediante las ecuaciones de Lennard Jones 6-12 definidas en la ecuación (6), que establece que la energía de atracción y repulsión ( $E_{LJ}$ ) está en función de posición espacial, la energía de equilibrio de interacción entre las partículas o energía de pozo de potencial ( $\epsilon$ ) y la distancia donde la energía de interacción es cero ( $\sigma$ ). Por otro lado, las interacciones electrostáticas que son calculadas por la ley de Coulomb considerando la constante de permitividad en el vacío  $\epsilon_0$ , las cargas ( $q_i$ ) y posiciones de las partículas ( $r$ ).

$$E_{No\ Enlazantes} = E_{Electrostatica} + E_{Van\ der\ Waals} \quad (5)$$

$$E_{No\ Enlazantes} = \begin{cases} E_{Electrostatica} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\ E_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \end{cases} \quad (6)$$

Las interacciones enlazantes hacen referencia a los movimientos y torciones que se generan al interior de las moléculas, generalmente la cantidad de fenómenos considerados y su modelamiento dependen del tipo de campo de fuerza, el utilizado para este trabajo fue OPLS (Jorgensen et al., 1996; Sambasivarao & Acevedo, 2009).

$$E_{Enlazado} = E_{Enlace} + E_{Angulo} + E_{Dihedral} + E_{Improper} \quad (7)$$

$$E_{Enlace} = k_{Enlace} (r - r_0)^2 \quad (8)$$

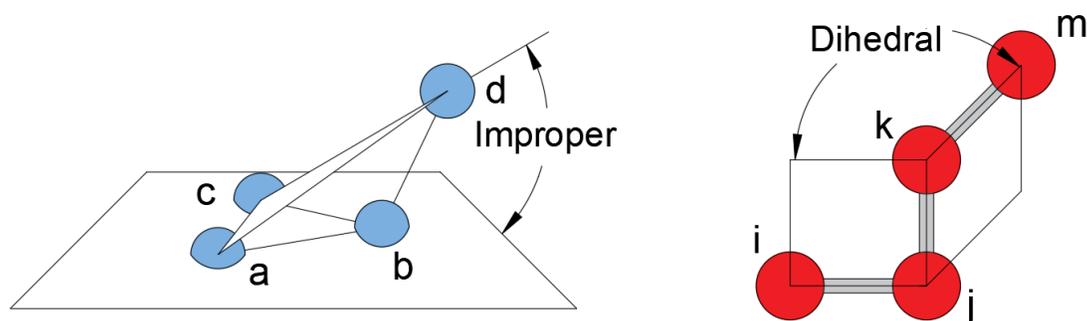
$$E_{Angulo} = k_{Angulo} (\theta - \theta_0)^2 \quad (9)$$

$$E_{Dihedra/Improper} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} &= \left( \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi - \phi_1)] \right. \\ &+ \frac{V_2}{2} [1 + \cos(2\phi - \phi_2)] \\ &+ \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi - \phi_3)] \\ &\left. + \frac{V_4}{2} [1 + \cos(4\phi - \phi_4)] \right) \end{aligned}$$

Este campo de fuerza define las interacciones generadas por los enlaces y ángulos usando la ley de Hook o coeficientes armónicos, mientras que los dihedrales que son los angulos

generados entre dos planos en este caso  $i-j-k$  y  $j-k-m$ , y los improper que son los ángulos generados entre planos  $a-b-c$  y  $a-c-d$  son calculados con series de Fourier, ver Figura 6.



**Figura 6** Representación geométrica de los dihedrales e impropers

Una vez definido los tipos de interacciones se pueden ejecutar los algoritmos de cálculo de las trayectorias mediante la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton junto ensambles termodinámicos en estimaciones de propiedades macroscópicas.

### 1.2.3 Ensambls Termodinámicos

El fundamento principal de la MD es la termodinámica estadística, esta herramienta que permite que los estados macroscópicos sean simulados mediante estados microscópicos que se modelan usando la mecánica clásica con variables espaciales como la velocidad o posición de cada partícula del sistema o usando la mecánica cuántica mediante la función de onda y los números cuánticos de cada partícula. (Tuñón, 2010).

La termodinámica estadística determina que ambas escalas de análisis están interconectadas y no son independientes. Sin embargo, cuentan con una diferencia notable los sistemas macroscopicos depende únicamente del estado del sistema y sus componentes, además, en equilibrio estos sistemas no cambian con el tiempo. Por el contrario, la cantidad de variables necesarias para definir un sistema microscópico es proporcional a la cantidad de partículas del sistema y varía con el tiempo (Rache & Suarez, 2014).

Esto implica que los sistemas microscópicos necesiten para su resolución una capacidad de procesamiento importante, es por ello, que la termodinámica propone suposiciones para

simplificar el cálculo. La principal consideración es que los sistemas macroscópicos que pueden ser definidos como el promedio de un conjunto de microestados que ocurren en un espacio de tiempo determinado ( $\overline{E_{Total}(t)}$ ), ver ecuación (11). Esto implica que los sistemas al contar con un volumen y número de partículas definido hacen que los microestados sean finitos y que en un prologado espacio de tiempo todos los microestados posibles han aparecido. Concluyendo que para cada macroestado existe un conjunto de microestados característicos, estos conjuntos se denominan colectivos o ensambles.

$$U = \overline{E_{Total}(t)} \quad (11)$$

Otra suposición importante es la hipótesis ergodicidad (Cárcamo, 2012) que hace referencia a que para un sistema macroscópico dado con sus microestados determinados, es posible calcular las propiedades macroscópicas mediante la sumatoria del producto de la probabilidad de ocupación de cada microestado ( $p_i$ ) por el valor de energía característico de estos ( $E_i$ ) (ver ecuación (12)), lo cual es válido únicamente para las propiedades que dependan de la energía o la posición de las partículas, pudiendo así calcular la energía interna de un sistema a partir del movimiento de los atomos.

$$U = \sum_{\text{Microestados } i} p_i E_i \quad (12)$$

Como se mencionó, esto no es aplicable para la totalidad de las propiedades macroscópicas, por ejemplo, la entropía ( $S$ ) no puede ser calculada por este método, puesto que es una propiedad transversal a todos los microestados y hace referencia a la distribución de aparición de estos.

Para el cálculo de la entropía se debe medir el desorden ( $D$ ), este se define como la cantidad de formas de organizar los diferentes subconjuntos de microestados ( $h_i$ ) de un colectivo ( $H$ ), suponiendo que todos los microestados comparten la misma probabilidad de aparición ( $p_i$ ). Por lo cual, se usa las técnicas de conteo por permutación con repeticiones teniendo en cuenta que existen microestados factibles de repetirse en  $n$  subconjuntos, ver ecuación (14).

$$p_i = h_i/H \quad (13)$$

$$D = \frac{H!}{h_1! h_2! \dots h_n!} \quad (14)$$

La magnitud del desorden  $D$  es importante puesto que relaciona a la entropía mediante la constante de Boltzmann ( $k$ ), ver ecuación (15).

$$S = k \ln(D) \quad (15)$$

Al combinar las ecuaciones (14 y (15 se obtiene la expresión de la entropía para el colectivo, la cual, está en función de los subconjuntos de microestados.

$$S_{Colectivo} = k \ln\left(\frac{H!}{\prod_1^n h_i!}\right) = k \ln(H!) - k \sum_1^n \ln(h_i!) \quad (16)$$

Esta expresión de puede simplificar utilizando la aproximación de Stirling, ver ecuación (17. (Tuñón, 2010)

$$\ln(f!) \approx f * \ln(f) - f \quad \text{para } f > 10^2 \quad (17)$$

$$S_{Colectivo} = k H \ln(H) - k \sum_1^n h_i \ln(h_i) \quad (18)$$

La ecuación (18 representa la totalidad de la entropía del colectivo, por ello, considerando que todos los subconjuntos de microestados perteneces a un mismo macroestado se considera que deben tener entropías iguales, implicando que al dividir la entropía colectiva por el colectivo de microestados se obtendrá la entropía del sistema.

$$S = \frac{S_{Colectivo}}{H} = k \ln(H) - k \sum_1^n \frac{h_i}{H} \ln(h_i) \quad (19)$$

$$S = -k \sum_i p_i \ln(p_i) \quad (20)$$

Utilizando la ecuación (13) la entropía queda en función de la probabilidad de aparición de cada microestado. Las ecuaciones (12) y (21) son los modelos para el cálculo de la energía interna y entropía en función de los microestados. Estos arreglos al ser resueltos permiten la predicción de otras propiedades termodinámicas características de los sistemas macroscópicos.

Los modelos al depender de la probabilidad de que el sistema se encuentre en un microestado específico, debe considerar todos los microestados compatibles con la descripción del sistema. Por ello, se hace conveniente que para la determinación de estas probabilidades se establezcan consideraciones en el entorno del sistema para limitar la cantidad de posibles microestados, esto se logra mediante arreglos matemáticos que emulan el concepto físico de sistemas de control de los termostatos y baróstatos.

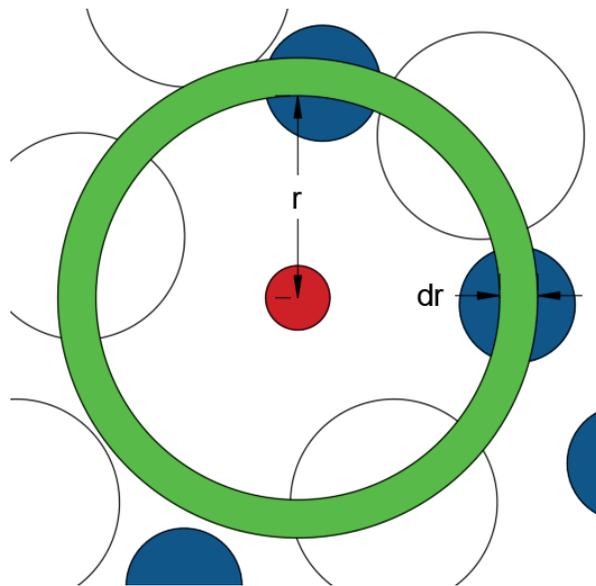
Normalmente los termostatos y baróstatos son ajustes teóricos que facilitan la simulación de sistemas microscópicos, probablemente los termostatos-baróstatos más utilizados es el Nose-Hoover (Hoover, 1985; Nosé, 1984) debido a su simplicidad. En este sentido, los termostatos permiten el análisis de sistemas con el número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constantes, esta suposición se denomina ensamble canónico NVT. En esta se considera que el sistema se encuentra en un medio que aporta energía sin restricciones, lo que permite seleccionar los microestados que toman el valor definido de N y V, con el fin, de iterar y equilibrar hacia microestado que cuentan con la temperatura del sistema definida, teniendo como desventaja que la energía del sistema es una variable no representativa de la realidad y es aleatoria. Otro ensamble canónico similar es el NPT que hace constante la presión (P) y temperatura mediante el baróstato-termostato. En este caso, se considerando que las paredes del sistema son variables y permiten el ajuste del volumen del sistema, sin embargo, comparten la misma desventaja del NVT.

Por último, existe otro ensamble termodinámico usado en MD, esta es la suposición del sistema aislado con paredes rígidas denominados ensambles microcanónicos NVE. Este caso hace constante la energía ( $E$ ), logrando que los balances de energía de los microestados dependan únicamente de las interacciones de las partículas.

La utilidad de cada ensamble depende del alcance de la MD, sin embargo, resulta evidente que para evaluar las interacciones entre partículas se ejecuta un algoritmo de cálculo que use los 3 ensambles propuestos. Utilizando el NVT para estabilizar la temperatura, NPT para ajustar el volumen de la caja de simulación y finalmente el NVE para evaluar las interacciones entre las partículas

#### 1.2.4 Función de Distribución Radial (RDF)

Una de las aplicaciones más importantes de la MD es la función de distribución radial (RDF), es un modelo utilizado para el cálculo de la probabilidad de aparición de diferentes tipos de partículas (Átomos o Moléculas) respecto una especie referencia a una distancia entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ , ver Figura 7.



**Figura 7** Cálculo de la función de distribución radial entre partículas rojas y azules

Esta es una medida importante de la materia condensada pues bajo el supuesto de adición de pares se puede calcular cantidades termodinámicas (Levine et al., 2011), además, la RDF puede ser calculada experimentalmente mediante rayos X o simulada, puede ser utilizada para la verificación de la calidad de las simulaciones (Carrasco, 2012). El cálculo de la RDF está definido como:

$$g(y) \approx \frac{1}{\rho} \frac{\langle n(r) \rangle}{2\pi r \Delta r} \quad (21)$$

Donde  $\rho$  es la densidad media que sirve como factor de normalización,  $\langle n(r) \rangle$  es la cantidad promedio de partículas en un anillo de anchura  $\mathbf{dr}$  (Figura 7) que cuenta con un volumen de  $2\pi r \Delta r$ ; en este trabajo se utilizó el entorno RDF del programa de visualización VMD.

### 1.2.5 Desarrollo de la Simulación de la Dinámica molecular

La simulación de dinámica molecular es una técnica que se ha desarrollado desde los años 50 con el desarrollo de las primeras simulaciones de Monte Carlo (MC) por Metropolis y su desarrollo ha estado siempre ligado al aumento del poder de computacional (Alder & Wainwright, 1957; Metropolis et al., 1952). Desde los inicios de la técnica uno de los principales enfoques ha sido el aspecto biológico y sus fenómenos de interacción de las grandes biomoléculas (Levitt & Lifson, 1969; Levitt & Warshel, 1975) y es hasta finales de los años 80 donde se empieza el desarrollo de las primeras simulaciones de dinámica molecular iones. En este punto de la historia el uso de MD en los sistemas inorgánicos estaba centrado en el estudio de sistemas cristalinos, sustancias puras y algunas mezclas. En cuanto al estudio de soluciones electrolíticas existía un problema en el modelamiento de los potenciales ion-agua dado que su número de coordinación simulado en especial de los iones polivalentes difería de los datos experimentales.

Curtiss en 1986 (Curtiss et al., 1986) presentaron un modelo ion-agua no aditivo *ab initio* de pares de potenciales para iones multivalentes de metales de transición en sistemas acuosos, específicamente los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , encontrando que uno de los problemas en el modelamiento de los iones multivalente es no considerar la polarización de los electrones del

agua y los fenómenos cuánticos de movimientos de las cargas que alteraban los números de coordinación, logrando así ajustar resultados de simulaciones electrolíticas con iones multivalente con datos empíricos, siendo esto un paso enorme para el estudio de las soluciones con metales pesados disueltos; es así que en los años 90's hubo una revolución de la simulación de cationes en sistemas acuosos. En este sentido, uno de los primeros desarrollo con los iones de hierro fue por Guardi y Padró en 1990 (Guardia & Padró, 1990) ajustando los parámetros de Curtiss, simularon sistemas de 1 átomo de  $\text{Fe}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+3}$  en 125 moléculas de agua que utilizaban el modelo *Simple Point Charge* (SPC), encontrando con la función de distribución radial (RDF) picos de hidratación de  $\text{Fe}^{+2}$ - H y  $\text{Fe}^{+2}$ - O de 2.775 Å y 2.075 Å; otro trabajo similar con hierro fue presentado por Kneifelt et al., 1994 que evaluaron la velocidad de transferencia electrónica en dos sistemas, agua y agua deuterada a 298 K. El modelamiento del agua fue considerando partículas flexibles usando la modificación F-SPC (*Flexible-Simple Point Charge*) y las interacciones ion-agua fueron ajustado con un potencial de campo central, moléculas esféricas y considerando una solvatación con 6 moléculas de agua; encontrando picos en las RDF de  $\text{Fe}^{+2}$ - H en 2.84 Å y  $\text{Fe}^{+2}$ - O en 2.11 Å (Kneifelt et al., 1994).

Durante los años 2000 el rumbo de la investigación alrededor de la naturaleza de la solvatación en agua de los iones de hierro continuo expandiese. Remsungnen y Rode en 2004 (Remsungnen & Rode, 2004) ejecutaron una simulación *ab initio* de tres cuerpos con un numero de solvatación de 6 para los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y se determinó un primer anillo de interacción de  $\text{Fe}^{+2}$ -O de 2.12 Å, además, se logró evidenciar la viabilidad del modelo mediante la comparación de datos experimentales de los valores geométricos, movimientos vibracionales y libración de la molécula de agua; en cuanto el  $\text{Zn}^{+2}$  en 1980 Clementi y sus colaboradores (Clementi et al., 1980) describieron la solvatación del ion mediante simulaciones de MC estableciendo el valor de coordinación en 6 para el primer anillo de hidratación, con esta premisa en el 2003 se trabajó con el modelo SPC/E (*extended simple point charge model*) para el agua y coeficientes de pares efectivos que consideraban los efectos no aditivos para los iones, esta metodología arrojó el primer pico en RDF de 2.08 Å entre el  $\text{Zn}^{+2}$ -O, dos años más tarde Mohammed (Mohammed et al., 2005) utilizó un modelo de mecánica cuántica/mecánica molecular obteniendo similares resultados con un primer pico para  $\text{Zn}^{+2}$ -O de 2.16 Å y  $\text{Zn}^{+2}$ -H 2.82 Å. Ya en 2013 Li y colaboradores (Li et al., 2013) realizaron

diferentes MD con el fin optimizar la energía libre de hidratación para cationes con valencia +2 y ajustarlos a los modelos clásicos de agua logrando valores RDF para el primer pico de  $\text{Zn}^{+2}\text{-O}$  de 1.95 Å y para  $\text{Fe}^{+2}\text{-O}$  2.03 Å.

En cuanto al ácido clorhídrico uno de los primeros trabajos en este tema fue realizado en 1983 por Levesque (Levesque et al., 1983) que simuló HCl a temperaturas cercanas a su punto de ebullición considerando los momentos dipolares y la polarización de las moléculas. sin embargo, uno de los más importantes fue el realizado por Laaksonen y Westlund en 1991 (Laaksonen & Westlund, 1991) quienes publicaron simulaciones de HCl con un modelo de 3 sitios a temperaturas de 110 K en fase sólida, 195 K y 300 K en fase líquida. Esto impulsó el desarrollo de sistemas más complejos como el presentado por Padró y Guardia en 1996 que simuló una molécula flexible de HCl en argón líquido (Padró & Guardia, 1996), este mismo año Idrissi simuló moléculas HCl en  $\text{CCl}_4$  (Idrissi et al., 1996). Por último, un aporte significativo fue el realizado en Kusaka en 1998 (Kusaka et al., 1998) que realizó un avance importante en el estudio de soluciones ácidos minerales simulando mezclas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , desarrollando el modelo del ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  que fue utilizado por Moučka en 2012 (Moučka et al., 2012) para simulaciones electrolíticas en soluciones ácidas.

A pesar del avance en el modelamiento de estos iones en solución, el principal interés de este tema en la MD son los trabajos en los sistemas más complejos con biomoléculas, en este sentido, muchos de los aportes en este tema han sido enfocados en la simulación de proteínas que contengan estos iones (Li et al., 2013). Sin embargo, aplicaciones inorgánicas de la MD de soluciones ácidas con presencia de iones han se están desarrollando en los últimos años, existen algunos trabajos recientes (Haris et al., 2021) que usan la MD para estudiar el efecto de agentes anticorrosivos estudiando sistemas de superficie sólida de hierro metálicas con presencia de iones ferrosos, HCl y las moléculas de anticorrosivo que tomaran la ocupación de espacios reactivos.

Por otro lado, M. Pacheco-Blas y L. Vicente en 2019 (Pacheco-Blas & Vicente, 2019) estudiaron los proceso de captura de iones metálicos simulando moléculas de dodecilsulfato de sodio para la eliminación de  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  utilizando las RDF para evidenciar la reacción de separación de los iones, también Pietrucci en 2021 mostraron los resultados de la simulación de captura de plomo con celulosa (Pietrucci et al., 2021), este panorama deja

un contexto interesante para el estudio de la reacción del ácido oxálico para precipitar los iones ferrosos en medios ácidos aportando una aplicabilidad de MD en procesos de análisis ingenieril.

## 2. Metodología Experimental y Computacional

### 2.1. Metodología Experimental

El principal objetivo de la recuperación de los ácidos gastados de decapado es la eliminación de del ion  $\text{Fe}^{+2}$  que se encuentran en forma de  $\text{FeCl}_2$ , a su vez, el Zn es otro de los contaminantes mayoritarios debido a los procesos de desgalvanizado, por ello se propone el uso de los ácidos orgánicos como estrategia de recuperación.

Como se indicó en el capítulo anterior, son pocos los trabajos alrededor de la quelación a pH bajos y los mejores resultados han sido con AO, sumado a la existencia de un producto que es la mezcla entre AO, AT y AC. Esto motiva el estudio de la reacción por precipitación en una solución ácida utilizando ácido oxálico y ácido tartárico en proporciones similares a los propuestos por SOPRIN (SOPRIN, 2014).

En este sentido en la Tabla 4 se encuentra las características del tratamiento patrón utilizado, estas concentraciones de HCl y de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  se encuentran en los rangos reportados en la Tabla 3. Con esto establecido y teniendo en cuenta la naturaleza del estudio se plantea un diseño experimental Box-Behnken para el análisis de los efectos del  $\text{Zn}^{+2}$ , AO y AT en la eliminación de hierro en solución.

**Tabla 4** Concentraciones del valor patrón

	HCl (mol/l)	$\text{Fe}^{+2}$ (mol/l)	$[\text{Zn}^{+2}]/$ $[\text{Fe}^{+2}]$	$[\text{AO}]/$ $[\text{Fe}^{+2}]$	$[\text{AT}]/[\text{AO}]$
Muestra Patrón	2.206	1.465	1.2	0.8	0.073

#### 2.1.1 Desarrollo del Procedimiento Experimental

El diseño Box-Behnken fue realizado utilizando el software libre R considerando como variables respuesta el % de remoción de Fe y Zn, (ver Tabla 5). Seguido a esto se

establecieron las variables controladas, las cuales fueron el Zn en solución y la cantidad de AO y AT agregado por tratamiento.

**Tabla 5** Tablas de efectos del diseño experimental

	$[\text{Zn}^{+2}]/[\text{Fe}^{+2}]$	$[\text{AO}]/[\text{Fe}^{+2}]$	$[\text{AT}]/[\text{AO}]$
-1	0.0	0.6	0.0
0	1.2	1.2	0.073
1	2.4	2.4	0.176

Con lo anterior definido se generan los 13 tratamientos reportados en la Tabla 6. Cada tratamiento contara con 3 réplicas, con excepción del tratamiento 7 que se replicó en 9 oportunidades, debido a que es el punto central y tiene las concentraciones de la Tabla 4, dando un total de 45 pruebas.

**Tabla 6** Tratamientos de experimentales

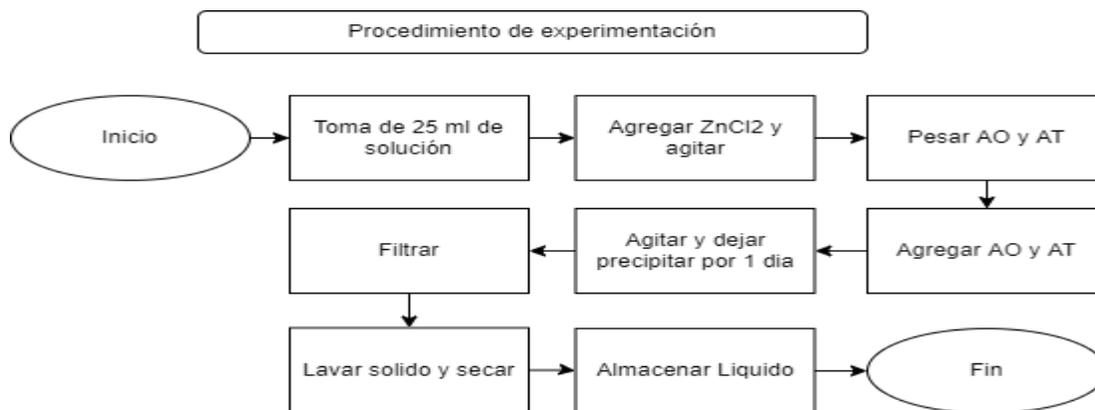
#	Tratamiento
1	0 1 1
2	0 -1 1
3	-1 0 1
4	1 0 1
5	-1 0 -1
6	1 1 0
7	0 0 0
8	-1 -1 0
9	1 0 -1
10	1 -1 0
11	-1 1 0
12	0 1 -1
13	0 -1 -1

### 2.1.2 Procedimientos y localización

Cada uno de los tratamientos se llevó a cabo a condiciones normales de temperatura y presión en el laboratorio de corrosión 301 del edificio M17 de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Los reactivos utilizados se encuentran reportados en la Tabla 7, por el lado de los procedimientos se encuentran reportados en las Figura 8 y Figura 9.



**Figura 8** Procedimiento para preparación de solución simulada de ácidos gastados de decapado



**Figura 9** Procedimiento utilizado para cada tratamiento

Una vez separado el líquido resultado de la reacción de quelación es enviado al Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín para realizarle análisis de contenido de Fe y Zn, este laboratorio cuenta con Espectrofotómetro de Absorción Atómica de marca GBC modelo AVANTA Σ.

### 2.1.3 Materiales

En la Tabla 7 se encuentran los diferentes reactivos utilizados en los procedimientos experimentales, cada uno de ellos es de grado analítico y fue suministrado por la empresa Sigma Aldrich.

**Tabla 7** Tabla de reactivos adquiridos por el proyecto de investigación.

<b>Formula Química</b>	<b>Nombre</b>	<b>Empresa</b>	<b>CAS</b>
$FeCl_2 \cdot 4 H_2O$	Hierro (II) cloruro tetrahidratado > 99.0%	Sigma Aldrich	13478-10-9
$C_4H_6O_6$	L-(+)-Ácido Tartárico > 99.5%	Sigma Aldrich	87-69-4
$ZnCl_2$	Cloruro de Zinc Anhidrido > 98.0%	Sigma Aldrich	7846-85-7
$C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$	Ácido oxálico dihidratado > 99.00%	Sigma Aldrich	6153-56-6
$HCl$	Ácido Clorhídrico 37.0%	Sigma Aldrich	7647-01-0

### 2.2. Metodología Computacional

La simulación se llevó a cabo en el software libre LAMMPS, para ello se estableció las concentraciones en la Tabla 8 similares a las realizadas en la etapa experimental. Un cubo de simulación inicial de 50 Å de lado, al cual, se aplicaron los ensambles siguiendo el siguiente orden NVT, NPT y NVE. La cantidad de átomos considerados en busca emular los tipos de reactivos manejados en la experimentación.

**Tabla 8** Concentraciones utilizadas en la MD del ácido gastado de decapado

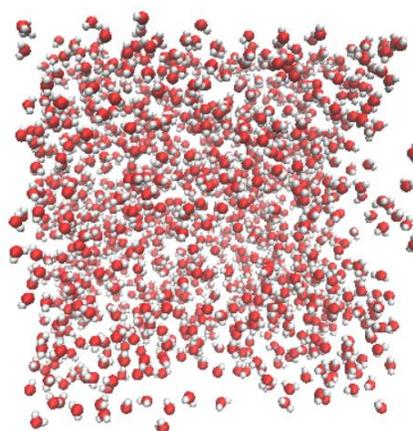
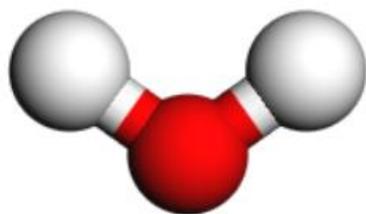
<b>Especie</b>	<b>Concentración (g/l)</b>
----------------	----------------------------

$Fe^{+2}$	82.52
$Zn^{+2}$	119.2
$HCl$	84.99

Cada una de las moléculas mostradas en la Tabla 9 fue modelada y su estructura fue optimizada utilizando Avogadro (Hanwell et al., 2012), en cuanto la creación del cubo y la ubicación aleatoria de los átomos se realizó utilizando el software PackMol (Martinez et al., 2009), por último, el programa VMD (Humphrey et al., 1996) se usó para realizar análisis de topología que sirve para discriminar los tipos de átomo en el sistema, además, asigna las masas, carga y genera las interacciones posibles de las moléculas en el cubo de simulación (ver Figura 10).

**Tabla 9** Tipo y cantidad de moléculas utilizadas en MD

Molécula	Nombre del Reactivo	# Átomos
$FeCl_2 \cdot 4 H_2O$	Cloruro Ferroso tetrahidratado	64
$ZnCl_2$	Cloruro de Zinc anhidro	79
$C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$	Ácido Oxálico dihidratado	21
$C_4H_6O_6$	L- (+) – Ácido Tartárico	3
$H_2O$	Agua	101
$HCl$	Ácido clorhídrico	1395



**Figura 10** Derecha dibujo de molécula en Avogadro, Izquierda cubo de simulación de moléculas de agua generado por Packmol y VMD

### 2.2.1 Campos de fuerza

Los campos de fuerza fueron definidos en la sección 1.2.2, por lo cual, los valores interacciones no enlazantes se muestran siguiente tabla (ver Tabla 10), mientras que las interacciones enlazantes se muestran en el Anexo 2.

**Tabla 10** Campo de fuerza para el sistema de los ácidos gastados de decapado

Molécula	Átomo	Carga Parcial	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	Campo de Fuerza
Ácido Oxálico – C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C1	0.416	0.1575	3.75	OPLS (Salehi et al., 2019; Sambasivarao & Acevedo, 2009)
	C2	0.416	0.1575	3.75	
	O1H	-0.394	0.2550	2.92	
	O2H	-0.394	0.2550	2.92	
	O3D	-0.352	0.3150	2.96	
	O4D	-0.352	0.3150	2.96	
	H1	0.330	0.0010	0.10	
	H2	0.330	0.0010	0.10	
Ácido Tartárico C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C1	0.520	0.105	3.750	OPLS (Sambasivarao & Acevedo, 2009)
	C2	0.265	0.066	3.500	
	C3	0.265	0.066	3.500	
	C4	0.520	0.105	3.750	
	O1D	-0.440	0.210	2.960	
	O4D	-0.440	0.210	2.960	
	O1H	-0.530	0.170	3.000	
	O2H	-0.683	0.170	3.120	
O3H	-0.683	0.170	3.120		

	O4H	-0.530	0.170	3.000		
	Ho1	0.450	0.000	0.000		
	Ho2	0.418	0.000	0.000		
	Ho3	0.418	0.000	0.000		
	Ho4	0.450	0.000	0.000		
	H1	0.000	0.030	2.500		
	H2	0.000	0.030	2.500		
Cloruro Ferroso	$Fe^{+2}$	2	0.00395	2.28783	AMBER	
$FeCl_2$						
Cloruro Ferroso	$Cl^-$	-1	0.71	4.020	OPLS	(Jensen & Jorgensen,
$FeCl_2$						2006; Li et al.,
Cloruro de Zinc	$Zn^{+2}$	2	0.0007549	2.09896	AMBER	2013)
$ZnCl_2$						
Cloruro de Zinc	$Cl^-$	-1	0.710	4.020	OPLS	
$ZnCl_2$						
Agua	$H^+$	0.4238	0.000	0.000	SPC/E	(Mark &
$H_2O$						Nilsson, 2001)
Agua	$O^-$	-	0.1553	3.165	SPC/E	
$H_2O$		0.8476				
Ácido						
Clorhídrico	$Cl^-$	-1	0.71	4.020	OPLS	
$Cl^-$						
Ácido						
Clorhídrico	$H^+$	0.416	0.000	0.000	SPC/E	(Kusaka et
$H_3O^+$						al., 1998;
Ácido						Moucča et
Clorhídrico	$O^-$	-0.241	0.2740	2.900089	SPC/E	al., 2012)
$H_3O^+$						

## 2.2.2 Código de LAMMPS

Para ejecutar la MD se utilizó la versión LAMMPS octubre 2020, donde, cada código de ejecución se puede dividir Input, Definición de Calculo y Output

### 2.2.2.1 Input

El objetivo del INPUT es indicar el tipo de sistema y sus condiciones de cálculo, además de ser responsable de la estabilidad del cálculo, en este sentido se tiene:

- **Units:** Define el tipo de unidades a utilizar en la simulación, esto condiciona a justar los datos de los campos de fuerza al especificado, en este caso se utiliza *real* se encuentran en la Tabla 11

**Tabla 11** Principales unidades de la simulación

Propiedad	Unidad
Masa	Gramos
Distancia	Angstroms
Tiempo	Femtosegundos
Energía	Kcal/mol
Presión	Atmosferas
Carga	Múltiplo de la carga del electrón
Densidad	Gramo/cm <sup>3</sup>

- **Dimension:** Determina el tipo de simulación a realizar en este caso el valor es 3 que hace referencia a una simulación en 3 dimensiones.
- **Bondary:** Define la naturaleza de las fronteras de simulación o extremos finales del cubo, es decir, *p p p* hace referencia a que en las 3 dimensiones la caja de simulación es periódica y cada vez que una partícula sale de los límites del cubo otra entra re ingresa por el lado contrario.
- **Pair\_modify tail yes:** Establece correcciones en la energía y fuerza de larga distancia de Van de Waals entre los pares, es utilizada para la estabilidad de la simulación.

- **Atom\_style:** Este comando tiene el objetivo de determinar los atributos o interacciones asociados a los átomos de la simulación, en este caso *full* agrupa *carga*, *enlaces*, *angulos*, *dihedrales* e *impropers*.
- **Special\_bonds:** establece coeficientes de contribución de las diferentes fuerzas y energía entre los pares, y fue utilizado para garantizar la estabilidad de simulación.
- **Pair\_style:** Establece el tipo de interacciones no enlazantes a utilizar en la simulación en este caso, *lj/cut/coul/long* hace a los puntos de corte para las interacciones Lennard-Jones.
- **Bond\_style:** Define el uso del modelo armonico de la ecuación (8)
- **Angle\_style:** Define el uso del modelo armónico de la ecuación (9)
- **Dihedral\_style:** Define el modelo *OPLS* como función Fourier de la ecuación (10)
- **Improper\_style:** Define el modelo para el cálculo de las interacciones de los impropers, para ello se utiliza una aproximación por limitaciones de LAMMPS utilizando el modelo *cvff*, ver ecuación (22).

$$E_{Improper} = K[1 + d \cos(n\phi)] \quad (22)$$

- **Read\_data:** Es la línea de código que es utilizada para leer la información generada por VMD.

### 2.2.2.2 Definición de Calculo

Esta sección es importante pues puede afectar la velocidad de la simulación en LAMMPS. Simplificando el software LAMMPS funciona listando los vecinos entre pares de partícula y las asignarse a los procesadores para optimizar la velocidad de resolución, teniendo esto en cuenta, la primera parte hará referencia a los diferentes conceptos como los tipos de resolución de los algoritmos de DM o el tipo de arreglos o ensambles a realizar:

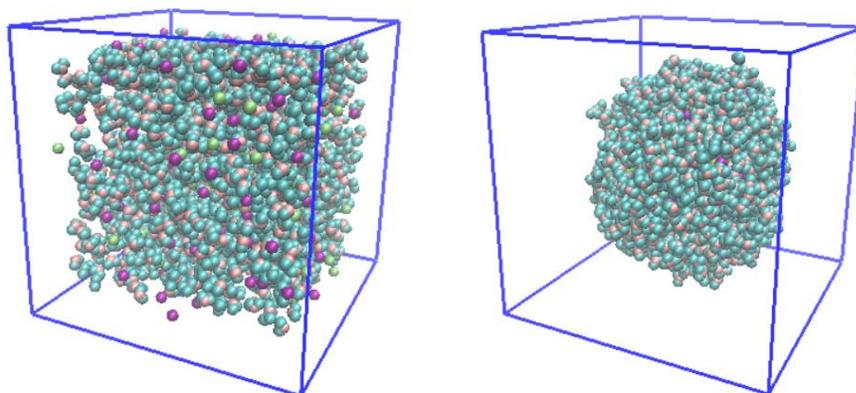
- **Kspace\_style:** Define el solucionador de las interacciones de Coulomb de larga distancia, *pppm* hace referencia a la metodología iterativa Partícula-Partícula-Partícula-Malla que utiliza una distribución de carga en una maya en 3d para solucionar las ecuaciones de Poisson y calcular las fuerzas de largo alcance, el valor numérico hace referencia a la precisión deseada y es el error relativo entre la fuerza (Hockney & Eastwood, 1988).

- **Neighbor:** Define los parámetros utilizados para la asignación y cuantificación de los vecinos entre los pares, teniendo en cuenta el número de átomos y la cantidad de los procesadores disponibles para el cálculo, esto último, es el objetivo de *Bin* que es el algoritmo para generar las listas por agrupamiento y el valor numérico es la distancia por la cual los átomos migran entre procesadores.
- **Neighbor\_modify:** Esta sección del código modifican el proceso de creación de la lista de vecinos pares *every* especifican que tan frecuente se crean las listas durante la ejecución de la simulación, *delay* determina cuantos pasos tiene que esperar después de cada compilación de las listas y *check yes* tiene el efecto aplicar la configuración de *every* y *delay* en cada construcción de la lista de vecinos.
- **Velocity:** Estable las velocidades iniciales de todas las partículas del cubo de simulación especificando una temperatura y valor semilla para generar un conjunto aleatorio de velocidades utilizando distribución Gaussiana

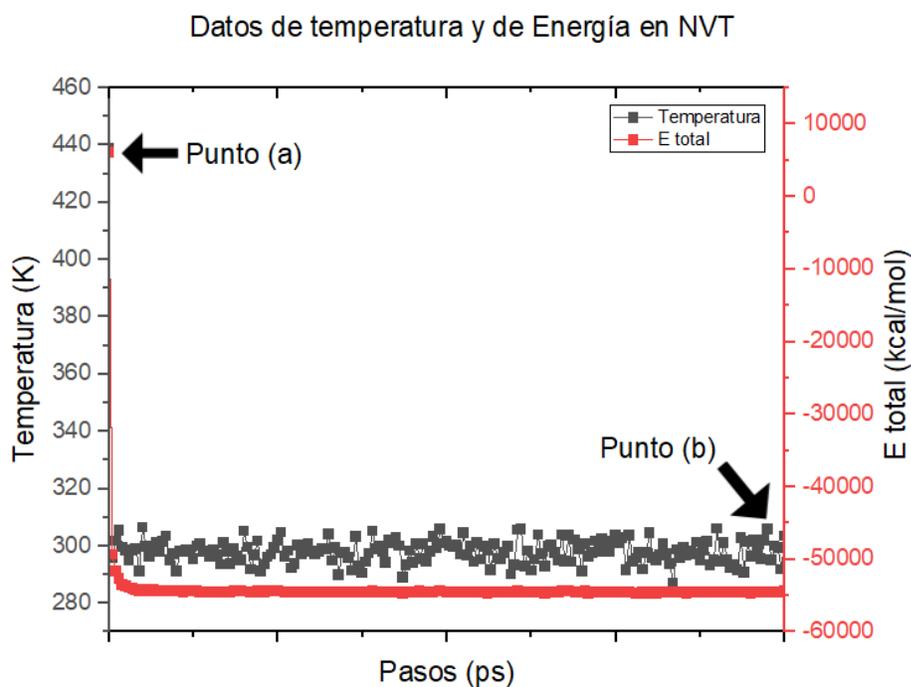
La segunda parte de la definición del cálculo hace referencia a los Fix o arreglos que se ejecutaran durante la simulación, estos contemplan los ensambles y algunas modificaciones para la resolución de las ecuaciones de movimiento.

- **Shake:** El arreglo Shake es una restricción que se le aplica al esquema de resolución de Verlet (Verlet, 1967) para las ecuaciones de movimiento de Newton, tiene como objetivo limitar los grandes cambios en las longitudes y ángulos de los enlaces devolviéndolos a su valor de equilibrio, esto lo logra al aplicando fuerzas de restricción que conservan la separación atómica deseada, principalmente utilizada para generar estabilidad en la simulación (Andersen, 1982; Ryckaert et al., 1977).
- **Ensamble NVT:** Es la herramienta de la termodinámica estadística utilizada para la predicción del estado termodinámico considerando constante la cantidad de partículas, el volumen y temperatura, para ello se generó en 1985 por Nose/Hoover un algoritmo denominado termostato (Hoover, 1985; Nosé, 1984), que tiene como objetivo realizar cálculos de dinámica molecular donde la temperatura es constante, Figura 12. En la simulación este algoritmo al ser ejecutado muestra como la energía

calculada del sistema se estabiliza y las moléculas tienen a tener trayectorias que las juntan en forma de gota, Figura 11.



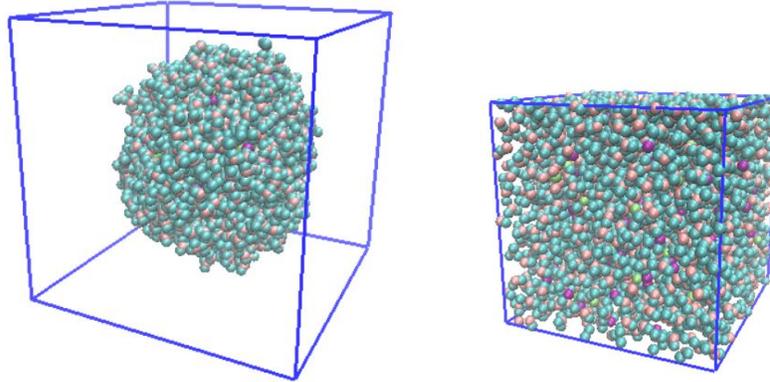
**Figura 11** Derecha, Punto (a) inicio de la simulación NVT / Izquierda, punto (b) final de simulación NVT



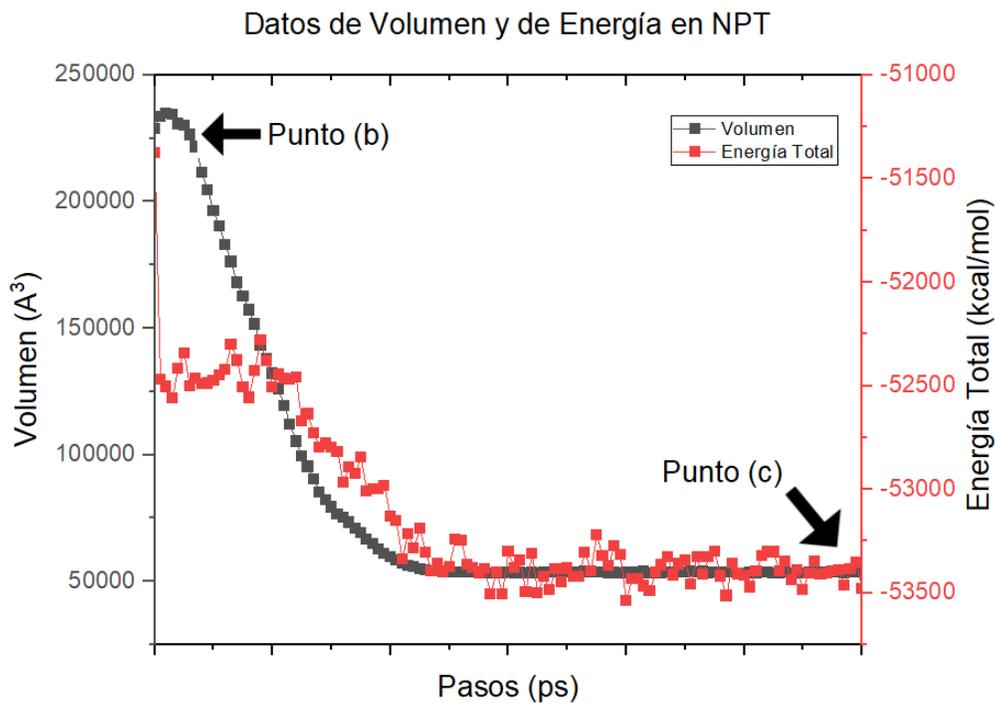
**Figura 12** Grafico de energía y temperatura de una simulación NVT

- **Ensamble NPT:** Al igual que el ensamble NVT este trabaja con las metodologías desarrolladas por Nose/Hover, en este caso se utiliza un baróstato que mantiene las variables cantidad de átomos (Hoover, 1985; McDONALD, 2002; Nosé, 1984),

presión y temperatura Figura 14. En la simulación dado que el volumen es calculado los límites del cubo de simulación cambiarán y se darán acorde al número de partículas del sistema, Figura 13.



**Figura 13** Derecha, Punto (b) inicio de simulación NPT / Izquierda, punto (c) final de simulación NPT



**Figura 14** Grafico de energía y temperatura de una simulación NPT

- **Ensamble NVE:** El NVE es la última etapa de las simulaciones y el que arrojará los resultados a analizar, es considerado un ensamble microcanónico y tiene como objetivo

determinar los estados de la simulación en el tiempo con una energía especificada, es decir, es un modelo donde se mantiene constante el número de partículas, el volumen y la energía total del sistema.

### 2.2.2.3 Output

Finalmente, la salida del LAMMPS debe ser de finida el tipo de archivos que queremos que se generen con los comandos *dump*, *log* y *write\_data*; con *thermo* y *thermo\_style* establecemos que datos termodinámicos queremos y la periodicidad de registro de estos, por último, tenemos el tiempo de simulación que se define con *run* y el tamaño de paso con *timestep*.

### 2.2.3 Simulaciones en LAMMPS

Se realizaron las 20 simulaciones reportadas en la Tabla 12, donde cada una de ellas se ejecutaba en las secuencias NVT con 0.2 nanosegundos, luego pasaba a NPT con 0.25 nanosegundos y por último NVE la simulación llegaba has 2 nanosegundos.

**Tabla 12** Simulaciones y la cantidad de moléculas que las componen

#	Simulación	$H_2O$	$Cl^-$	$H_3O$	$Zn^{+2}$	$Fe^{+2}$	$C_2H_2O_4$	$C_4H_6O_6$
1	$H_2O$	1395						
2	$H_2O - HCl$	1395	101	101				
3	$H_2O - FeCl_2$	1651	128			64		
4	$H_2O - ZnCl_2$	1395	158		79			
5	$H_2O - FeCl_2 - ZnCl_2$	1651	286		79	64		
6	$H_2O - HCl - ZnCl_2$	1395	289	101	79			
7	$H_2O - HCl - FeCl_2$	1651	259	101		64		
8	$H_2O - HCl - FeCl_2 - ZnCl_2$	1651	387	101	79	64		
9	$H_2O - HCl - ZnCl_2 - C_2H_2O_4$	1437	289	101	79		21	
10	$H_2O - HCl - FeCl_2 - C_2H_2O_4$	1693	259	101		64	21	

11	$H_2O - HCl - FeCl_2 - ZnCl_2$ $- C_2H_2O_4$	1693	387	101	79	64	21	
12	$H_2O - HCl - ZnCl_2 - C_4H_6O_6$	1437	289	101	79			3
13	$H_2O - HCl - FeCl_2 - C_4H_6O_6$	1651	259	101		64		3
14	$H_2O - HCl - FeCl_2 - ZnCl_2$ $- C_4H_6O_6$	1651	387	101	79	64		3
15	$H_2O - HCl - FeCl_2 - C_2H_2O_4$ $- C_4H_6O_6$	1693	259	101		64		3
16	$H_2O - HCl - ZnCl_2 - C_2H_2O_4$ $- C_4H_6O_6$	1437	289	101	79		21	3
17	$H_2O - HCl - FeCl_2 - ZnCl_2 - C_2H_2O_4$ $- C_4H_6O_6$	1693	387	101	79	64	21	3
18	$H_2O - HCl - C_2H_2O_4$	1437	101	101			21	
19	$H_2O - HCl - C_4H_6O_6$	1395	101	101				3
20	$H_2O - HCl - C_2H_2O_4 - C_4H_6O_6$	1437	101	101			21	3

Una vez finalizadas los NVE, los datos reportados se graficaban y con el software VMD en su extensión RDF se analizaba las funciones de distribución radial.

### 2.3. Análisis de sostenibilidad

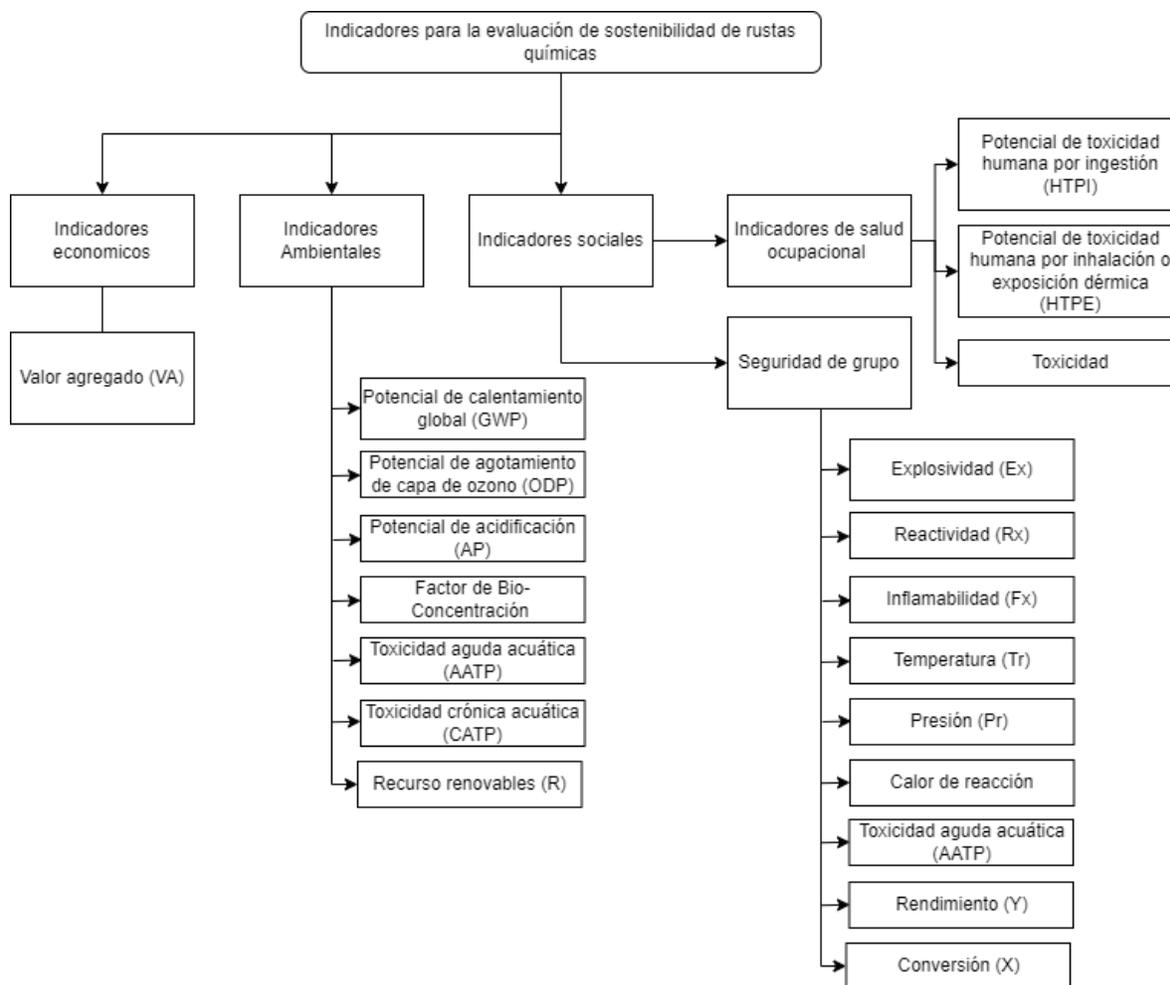
El objetivo del análisis de sostenibilidad es demostrar las ventajas de diferentes procesos para comparando propiedades físicas, químicas o toxicológicas. Para ello, fue utilizada la metodologías propuesta por Juliana Serna y colaboradores en 2016 con el artículo “*Multi-criteria decision analysis for the selection of sustainable chemical process routes during early design stages*” (Serna et al., 2016) y la tesis de maestría “*Detección de los puntos críticos del proceso de galvanizado por inmersión en caliente: un enfoque hacia la sostenibilidad y el desarrollo sostenible*” Jose Hernández del 2018 (Hernández-Betancur, 2018), teniendo en cuenta que la información del proceso es limitadas se decidió analizar únicamente las rutas químicas, para ello se compara la ruta más común para el tratamiento de los ácidos gastados que es la neutralización, este proceso se generalmente es realizado

usando 3 tipos de agentes alcalinos la soda caustica, hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio.

**Tabla 13** Reacciones seleccionadas para el análisis de sostenibilidad usadas en el tratamiento ácidos gastados de decapado

Agente reactivo	Reacciones
R – 1) Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2 + ZnCl_2 \rightarrow MgCl_2 + Zn(OH)_2$ $3 Mg(OH)_2 + 2FeCl_3 \rightarrow 3MgCl_2 + 2Fe(OH)_3$ $Mg(OH)_2 + 2 HCl \rightarrow 2 H_2O + MgCl_2$
R – 2) Hidróxido de calcio	$3 Ca(OH)_2 + 2FeCl_3 \rightarrow 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3$ $Ca(OH)_2 + ZnCl_2 \rightarrow CaCl_2 + Zn(OH)_2$ $Ca(OH)_2 + 2 HCl \rightarrow 2 H_2O + CaCl_2$
R – 3) Hidróxido de sodio	$3 NaOH + FeCl_3 \rightarrow 3 NaCl + Fe(OH)_3$ $2 NaOH + ZnCl_2 \rightarrow 2 NaCl + Zn(OH)_2$ $NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl$
R – 4) Ácido Oxálico	$FeCl_2 + C_2H_4O_4 \rightarrow FeC_2H_2O_4 + 2HCl$ $ZnCl_2 + C_2H_4O_4 \rightarrow ZnC_2H_2O_4 + 2HCl$

Las reacciones reportadas en la Tabla 13 son las reacciones a comparar teniendo en cuenta las concentraciones de la solución patrón, ver Tabla 4. Con esto ya definido se procede al cálculo de los indicadores de la Figura 15.



**Figura 15** Indicadores de sostenibilidad para la selección de ruta química propuesto por J. Serna y otros en 2016.

A continuación, se describirá cada uno de los indicadores utilizados y su normalización se encuentra en el Anexo 3.

- **Indicador Económico:**
  - **Valor Agregado (VA):** Es la diferencia entre los precios de la materia prima y los productos, para este proceso dado que se busca tratar un vertimiento se consideró como productos con valor únicamente aquellos capaces de reintegrarse al proceso, los productos como los lodos o la solución líquida neutralizada se consideraron con un valor de 0.
- **Indicadores Ambientales:**

- **Índice GWP (GWP):** El potencial de calentamiento global es un valor de cantidad de calor capaz absorber por cualquier gas de efecto invernadero en la atmosfera.
- **Potencial de Agotamiento de la Capa de Ozono (ODP):** Esta propiedad refiere a la cantidad relativa de degradación de la capa de ozono respecto al impacto del C-11 (triclorofluorometano).
- **Potencial de Acidificación (AP):** Este indicador representa la comparación entre la liberación de  $H^+$  por una sustancia química a la atmosfera respecto a la tasa de liberación de  $H^+$  promovida por  $SO_2$ .
- **Factor de Bio-Concentración (BCF):** el resultado neto de la absorción, transformación y eliminación de una sustancia en un organismo debido a la exposición a través del agua. Este es medido utilizando el coeficiente de partición octanol/agua determinada por el Test OECD Directriz 107 o 117.
- **Toxicidad Aguda Acuática (AATP):** Es la característica de una sustancia química capaz de ser perjudicial en corto tiempo en un organismo acuático expuesto a esta. Es medida en  $LC_{50}$  que tiene como referencia la cantidad letal de una sustancia y varía de acuerdo a la especie, la cual tiene un tiempo de referencia establecido por OECD estas pueden ser 96 h  $LC_{50}$  en peces, 48 h  $LC_{50}$  en crustáceos o 72 - 96 h  $LC_{50}$  en algas.
- **Toxicidad Crónica Acuática (CATP):** Es la característica de una sustancia química capaz de ser perjudicial en un organismo acuático alterando su ciclo de vida, estas es medida en diferentes especies y diferentes etapas del ciclo de vida referencia.
- **Recursos Renovables (R):** Este indicador señala los recursos que viene de origen renovables.
- **Indicadores de Seguridad:**
  - **Explosividad (Ex):** Hace referencia a la diferencia entre los limites superior e inferior de explosividad en aire.

- **Reactividad (Rx):** Es la característica de reaccionar en presencia de otros químicos y es medida por NFPA 704.
- **Flamabilidad (Fx):** Es la facilidad con la que puede un material quemarse en el aire es medida por NFPA 704
- **Temperatura (Tr):** Es la normalización de la temperatura de reacción utilizando una distribución de temperaturas normal.
- **Presión (Pr):** Es la normalización de la presión de reacción utilizando una distribución de presión normal.
- **Temperatura (Tr):** Es la normalización de la entalpia de reacción utilizando una distribución de frecuencia.
- **Rendimiento (Y):** Es la cantidad de materia prima para lograr una producción deseada.
- **Conversión (X):** Es la cantidad de materia prima es convertida en producto.
- **Potencial de Toxicidad Humana por Ingestión (HTPI):** La toxicidad medida como LD<sub>50</sub> definida como la cantidad de una sustancia química necesaria para matar a la mitad de una población de una misma especie.
- **Potencial de Toxicidad Humana por Inhalación o Exposición Dérmica (HTPE):** Es definido como el valor limite umbral – promedio en el tiempo para cada compuesto.
- **Toxicidad:** Mide la capacidad de una sustancia para destruir la vida o afectar la salud cuando es absorbida por un organismo vivo, es medida por la NFPA704.

Ahora bien, ya establecidos los indicadores a utilizar para el estudio de sostenibilidad de las rutas químicas se hace necesario calcular el indicador de sostenibilidad acumulativo ( $I_{sostenibilidad}$ ) que es la multiplicación de los pesos de cada indicador ( $i$ ) por el promedio de cada uno de los criterios ( $\bar{C}$ ), para ello, se necesita asignar un peso sobre cada uno de los aspectos a evaluar, para evitar un sesgo subjetivo lo más recomendado es realizar consultas a diferentes expertos mediante encuestas y una amplia recolección de información acerca del tema.

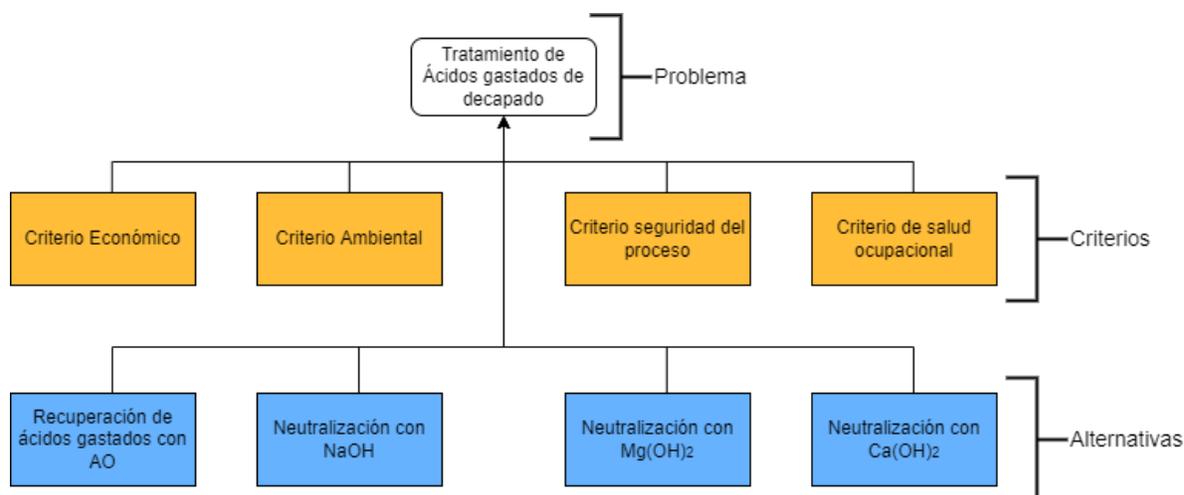
$$I_{Sostenibilidad} = i_{CE}\bar{C}_{CE} + i_{CA}\bar{C}_{CA} + i_{CS}\bar{C}_{CS} + i_{CSO}\bar{C}_{CSO}$$

Para ello se utilizará la encuesta del Anexo 4, estas series de preguntas están basada en la presentada por J. Serna y otros para evaluar los pesos de cada uno de los indicadores en el proceso de etil acetato, el obteniendo los resultados se ejecutará el análisis de jerarquía desarrollado por Saaty en 1980.

#### 2.4. Algoritmo análisis jerárquico para la de toma de decisiones (AHP)

Tomar decisiones que resuelven problemas es una cotidianidad humana, esta actividad es relacionada a diferentes aspectos psicológicos y puede ser resultado de análisis subjetivos, sin embargo, cuando la complejidad de los problemas aumenta y la rigurosidad se hace necesaria, la solución debe tomarse evaluando diferentes alternativas mediante el uso de diferentes criterios que probablemente entren en conflicto; esto hace que tomar decisiones en términos ingenieriles se vuelva un concepto amplio y complejo.

Es por ello que existen diferentes metodologías para la toma de decisiones en problemas multicriterio, en este sentido, una de las más famosas y ampliamente aplicada en diferentes sectores es el algoritmo de análisis jerárquico o AHP por sus siglas en inglés, este fue desarrollado a finales de los años 70 por Thomas Saaty y está basado en el fundamento psicológico de la comparación de pares en función de su importancia, el algoritmo de cálculo de esta metodología se encuentra en el Anexo 5.



**Figura 16** Diagrama de jerárquico para la de toma de decisiones

Una de las razones para utilizar esta metodología es la simplicidad y flexibilidad que ofrece este algoritmo, que se inicia realizando una jerarquización del problema en las secciones solución, criterio y alternativa, como se muestra en la Figura 16 el planteamiento para la selección de ruta química para el tratamiento de los ácidos gastados de decapado, este diagrama jerárquico teniendo como criterios los diferentes indicadores utilizados y propuestos por Serna y otros (Serna et al., 2016). Mientras que las alternativas están los procesos de neutralización que son los más comunes para el tratamiento de los ácidos gastados de decapado descritos por la bibliografía.

El alcance AHP permite realizar un análisis escalonado y está en función de la estructura del problema a resolver y sus limitaciones, estos diferentes alcances son:

- **Prioridad de Criterios:** Es un análisis enfocado a determinar la importancia de cada criterio.
- **Prioridad de Alternativas Local:** Es un enfoque orientado a determinar la importancia de una alternativa respecto a un de los criterios.
- **Prioridad Alternativa Global:** Este es el resultado de la mezcla de los dos anteriores resultados y evidencia una prioridad de las alternativas respecto a todos los criterios.

Para este caso se decidió realizar un análisis de AHP centrado en la determinación de prioridad de criterios con el cálculo de eigenvalores, dado, que esta prioridad servirá como

base para el cálculo del indicador de sostenibilidad acumulativo. En este sentido, se realizó unas encuestas a expertos (ver Anexo 4) que evaluaron la relación la importancia de cada uno de los criterios.

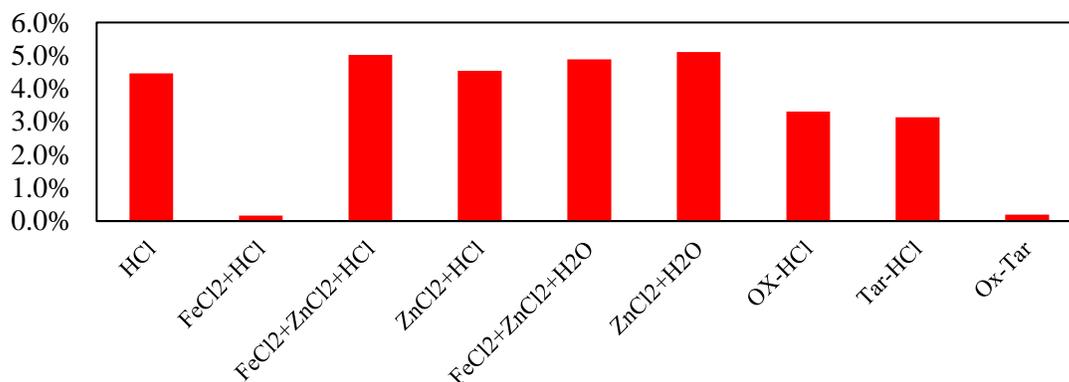
### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Simulación de Dinámica Molecular

La simulación de dinámica molecular tiene el objetivo de emular sistemas macroscópicos desde un sistema microscópico, es decir, desde las interacciones atómicas y estructuras moleculares es posible predecir propiedades macro, las cuales, son factibles de medir en el laboratorio, en este caso como se mencionó en la sección 2.2.3, se ejecutaron 20 simulaciones de dinámica molecular presentadas en la Tabla 12, con el fin de garantizar la estabilidad de los sistemas simulados cada uno de estos sistemas se le realizó 3 ensambles termodinámicos en el siguiente orden, NVT  $\rightarrow$  NPT  $\rightarrow$  NVE, este último, ensamble micro canónico NVE se simuló por 2 ns y en el Anexo 6 las gráficas resultado de estas simulaciones.

Estas propiedades sirven para evidenciar la fidelidad de la simulación con la realidad, en este sentido, probablemente la propiedad más fácil de relacionar con evidencia experimental es la densidad, en este caso, en la Figura 17 se encuentran los errores relativos de las densidades simuladas de las especies posibles de medir experimentalmente, es decir, los sistemas que son estables a condiciones normales. La Figura 17 muestra que existe un máximo de error del 5% para el sistema  $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{HCl}$ , sin embargo, en el Anexo 7 se puede observar que gráficamente son muy similares entre las densidades simulada y la experimental teniendo un error absoluto de 0.065.

### Error Relativo de las Densidades Experimentales vs Densidades Simuladas



**Figura 17** Error Relativo de las Densidades Experimentales vs Densidades Simuladas

Con esto claro, se puede afirmar que, en términos de la densidad los sistemas simulados son muy cercanos a la realidad. Sin embargo, existen otras herramientas que permiten evaluar los resultados de la MD, esta es la RDF que puede ser resultado de una simulación o puede ser medida por difracción de rayos X o difracción de Neutrones. En este punto, cabe resaltar que los modelos de campos de fuerza son un área de la simulación de dinámica molecular en desarrollo continuo, normalmente estos se originan de ajustes de una propiedad macroscópica o bajo cálculos de alta precisión cuánticos (Li et al., 2013). Debido a lo anterior es normal encontrar que un campo de fuerza no pueda modelar la totalidad de un sistema macroscópico. En este sentido en la Tabla 14, se muestra diferentes valores del primer pico de hidratación, evidenciando diferencias significativas entre los calculados en este trabajo y lo reportado por diferentes autores, en especial con el Zn.

**Tabla 14** RDF de hidratación para los iones Fe y Zn.

Sistema RDF	Primer Anillo de Hidratación (Å)	Fuente
Fe <sup>2+</sup> – H	a) 2.65	a) Este trabajo
	b) 2.775	b) (Guardia & Padrd, 1990)
	c) 2,84	c) (Kneifelt et al., 1994)
Fe <sup>2+</sup> – O	a) 1.95	a) Este trabajo
	b) 2.075	b) (Guardia & Padrd, 1990)

---

	c) 2.11	c) (Kneifelt et al., 1994)
	d) 1,96	d) (Li et al., 2013)
	a) 2.45	a) Este trabajo
Zn <sup>+2</sup> – H	b) 2.82	b) (Mohammed et al., 2005)
	c) 2.98	c) (Mohammed et al., 2005)
	a) 1.65	a) Este trabajo
	b) 2.08	b) (Clementi et al., 1980)
Zn <sup>+2</sup> – O	c) 2.16	c) (Mohammed et al., 2005)
	d) 2.23	d) (Mohammed et al., 2005)
	e) 1.95	e) (Li et al., 2013)

---

Lo anterior es resultado de los campos de fuerza utilizados que fueron diseñado para ajustar la energía libre de hidratación (Li et al., 2013). A pesar de ello, la RDF también es una herramienta que permite hacer un análisis de tendencia alrededor de cercanía entre partículas.

En este caso, resulta interesante evidenciar las gráficas de RDF de los ácidos orgánicos y los iones metálicos, cabe resaltar que la reacción de quelación teóricamente ocurrirá entre los grupos carboxílicos y los iones metálicos como se observa en la Figura 18; con esto definido, al analizar los RDF simulados del sistema más cercano a los ácidos gastados de decapado que se trabajó (FeCl<sub>2</sub> – ZnCl<sub>2</sub> – HCl – AO – AT), se muestra que ambos iones metálicos concuerdan con el fenómeno esperado e interactúan principalmente con los grupos carboxílicos del AO y AT, en la Figura 19 y la Figura 20 podemos observar que el hierro y los átomos del grupo carboxílico AO cuentan con picos alrededor de 4.45 Å con una mayor probabilidad en O1H, mientras que para el zinc – AO, el grupo O3D tiene el pico más cercano en valores de 3.8 Å y se repite el comportamiento que el O1H tiene la mayor probabilidad a 4.1 Å. El caso de AT el hierro y Zinc tienen un comportamiento similar con el átomo O4D siendo el pico más cercano mientras que los grupos O4H y H4O se encuentran en anillos más lejanos entre 4.5 Å – 5.0 Å.

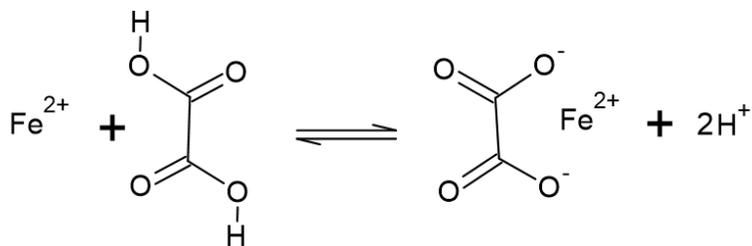
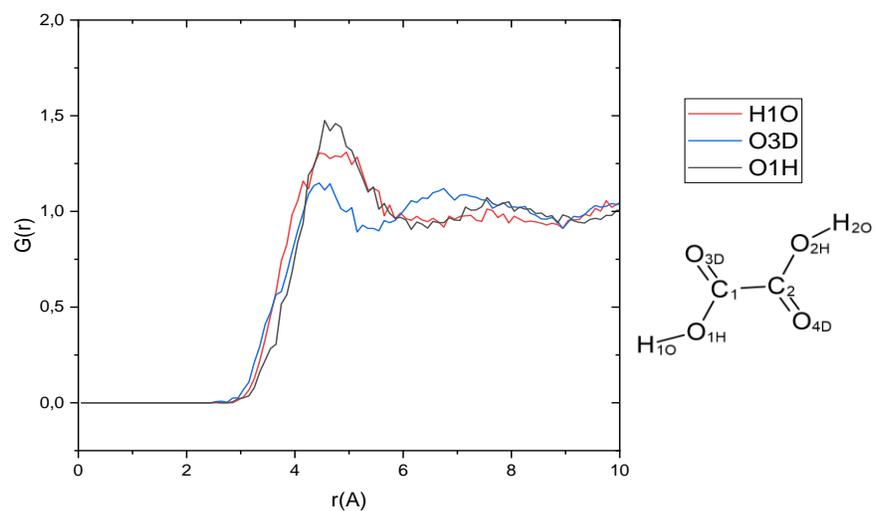


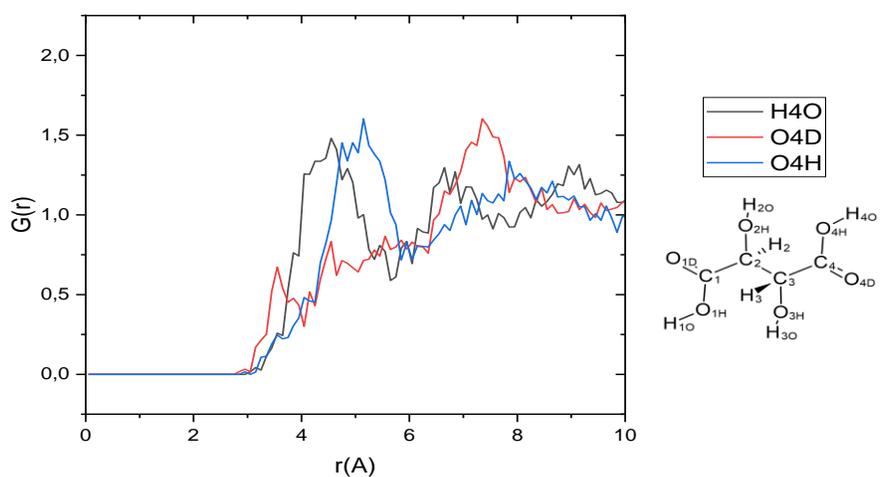
Figura 18 Reacción de quelación del ion ferroso con ácido oxálico

RDF de AO-Fe<sup>2+</sup> en el sistema Fe<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>-AO-AT-HCl



(a)

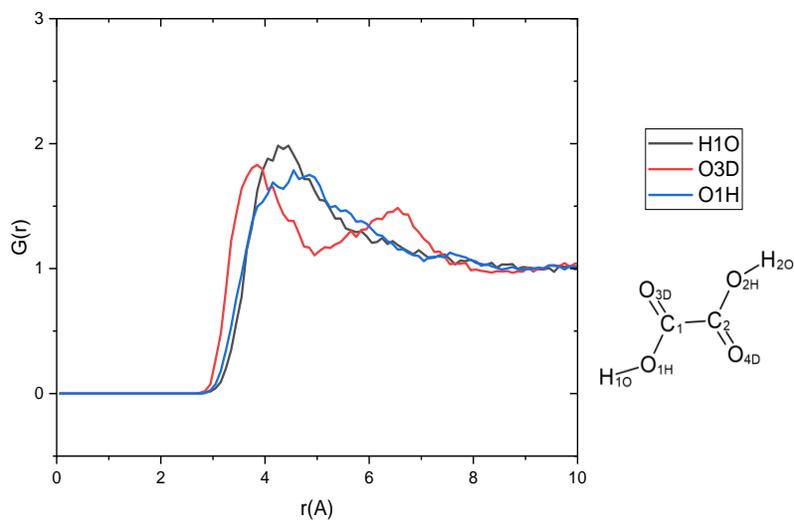
RDF de AT-Fe<sup>2+</sup> en el sistema Fe<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>-AO-AT-HCl



(b)

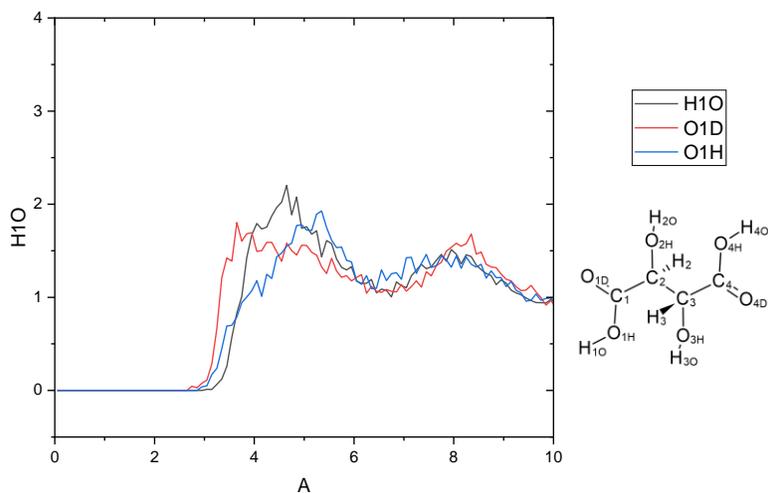
**Figura 19** RDF para el sistema  $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{HCl} - \text{AO} - \text{AT}$  entra (a)  $\text{Fe}^{+2} - \text{AO}$  y (b)  $\text{Fe}^{+2} - \text{AT}$

RDF de  $\text{AO-Zn}^{+2}$  en el sistema  $\text{Fe}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-AO-AT-HCl}$



(a)

RDF de  $\text{AT-Zn}^{+2}$  en el sistema  $\text{Fe}^{+2}\text{-Zn}^{+2}\text{-AO-AT-HCl}$

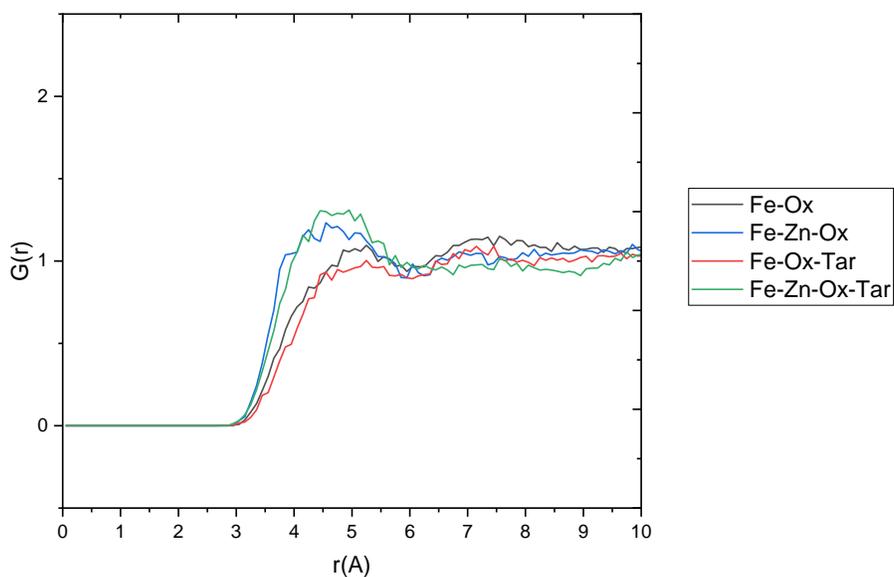


(b)

**Figura 20** RDF para el sistema  $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{HCl} - \text{AO} - \text{AT}$  entra (a)  $\text{Zn}^{+2} - \text{AO}$  y (b)  $\text{Zn}^{+2} - \text{AT}$

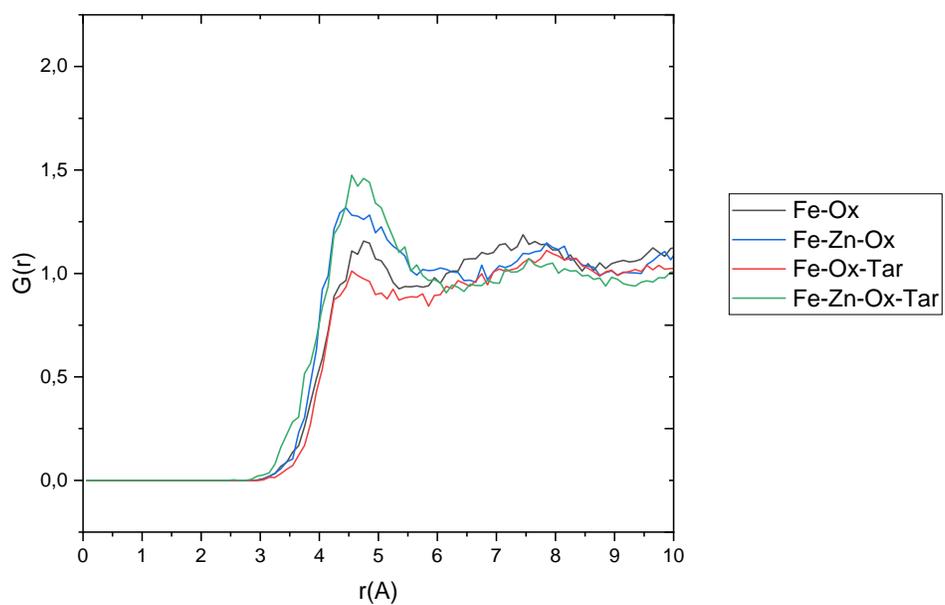
Teniendo en cuenta los resultados experimentales y las simulaciones es interesante evidenciar si las correlaciones empíricas entre la remoción de  $\text{Fe}^{+2}$  y AO se reflejan con el análisis de las RDF simuladas, en la Figura 21 se confirma que tomando como referencia el sistema  $\text{FeCl}_2 - \text{AO} - \text{HCl}$  no existe una diferencia considerable al agregar  $\text{Zn}^{+2}$  y AT respecto a la posición de los picos, sin embargo, en cuanto a la probabilidad del RDF, al agregar el Zn esta tiene un ligero aumento, es decir, es viable considerar que las moléculas AO en sistemas con Zn encuentre en mayor proporción a la distancia de interacción con el Fe respecto a sistema de referencia..

RDF de H1O para el AO



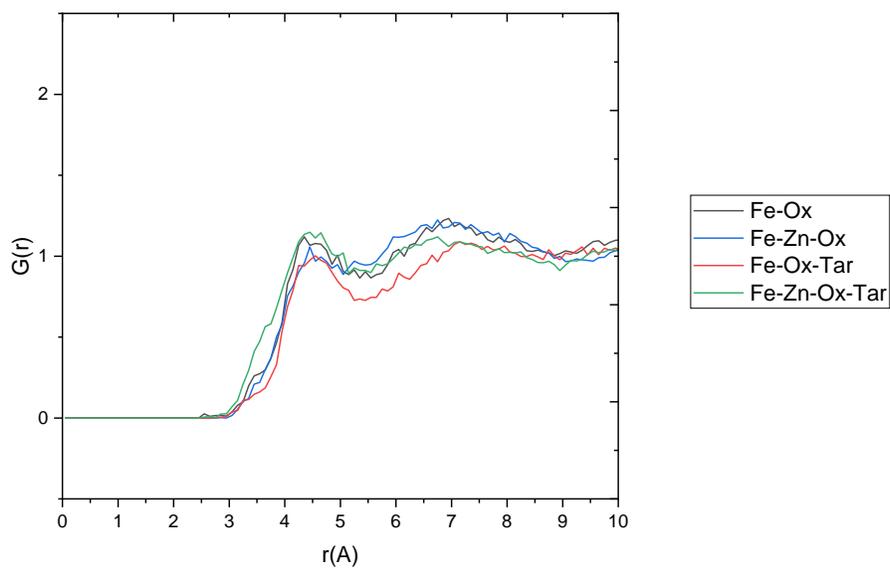
(a)

RDF de O1H para el AO



(b)

RDF de O3D para el AO



(c)

**Figura 21** RDF de Fe con los sistemas que cuentan con AO y su efecto en (a) H1O, (b) O1H y (c) O3D

### 3.2.Desarrollo del Diseño Experimental

Como se mencionó durante la metodología se planteó un diseño experimental con 13 tratamientos y 45 pruebas, que tienen el objetivo de evaluar el efecto en la remoción de Fe de las variables Zinc, AO y AT en una solución simulada de ácido gastado de decapado.

Para el análisis estadístico en primer lugar se realizó una matriz de correlación, esta usará la tasa de remoción utilizando la concentración inicial ( $C_{inicial}^i$ ) y final ( $C_{Final}^i$ ) de ambos iones ver ecuaciones (24 y(23).

$$\%RemFe = \frac{(|C_{inicial}^{Fe} - C_{Final}^{Fe}|)}{(C_{inicial}^{Fe})} \tag{23}$$

$$\%RemZn = \frac{|C_{inicial}^{Zn} - C_{Final}^{Zn}|}{C_{inicial}^{Zn}} \tag{24}$$

En la Tabla 15 se reporta los coeficientes de correlación de Pearson y debajo de estos el valor de significancia, el cual, cuando es menor  $> 0.05$  se acepta que si exista una correlación significativa con 95% de confianza.

**Tabla 15** Coeficientes de correlación de Pearson

	Zn	AO	AT	%RemFe	%RemZn
Zn	1.00000	-0.00176	-0.00396	0.11419	<b>0.77468</b>
		0.9909	0.9794	0.4551	<b>&lt;.0001</b>
AO	-0.00176	1.00000	<b>0.48590</b>	<b>0.74836</b>	0.12293
	0.9909		<b>0.0007</b>	<b>&lt;.0001</b>	0.4211

AT	-0.00396	0.48590	1.00000	0.37478	0.06978
	0.9794	0.0007		0.0112	0.6488
%RemFe	0.11419	0.74836	0.37478		0.34889
	0.4551	<.0001	0.0112	1.00000	0.0188
%RemZn	0.77468	0.12293	0.06978	0.34889	
	<.0001	0.4211	0.6488	0.0188	1.00000

Basados en la Tabla 15 Se observa que existen 5 pares que cumplen el criterio de significancia y tienen una correlación positiva. Sin embargo, en las parejas AT-AO, %RemFe-AT, y %RemFe-%RemZn los coeficientes de Pearson tienen un valor menor 0.5 lo que indica que existe una correlación media. Por el contrario, en los pares %RemFe-AO y Zn-%RemZn se alcanza valores de coeficiente superiores a 0.7 lo que corresponde a que estas variables tienen una correlación alta.

Basados en estos resultados se puede afirmar que la remoción del Fe está directamente correlacionada en mayor medida con la cantidad de AO y en menor proporción con el AT. Sumado a esto se evidencia que la presencia del ion  $Zn^{+2}$  no tiene un efecto importante en la remoción del Fe. Por el contrario, la remoción de Zn está altamente correlacionado con la presencia de Zn en los ácidos gastados, entendiéndose que al aumentar la cantidad  $Zn^{+2}$  de disuelto la cantidad de Zn precipitado aumentara.

Una vez establecido las correlaciones es importante demostrar que exista variación entre los tratamientos respecto a la remoción de Fe. Para ello, se realiza un análisis de varianza, donde, mediante la prueba de Shapiro-Wilk o Kolmogorov (Normalidad) y la prueba de Levene (Homocedasticidad) se determinará si se rechaza la hipótesis nula en ambas ( $\sigma > 0.05$ ) se pueden aplicar la prueba paramétrica ANOVA, en caso contrario ( $\sigma < 0.05$ ) se aplica la prueba no paramétrica Kruskal Walls.

Acorde con la Tabla 16 se determina que hay normalidad y homocedasticidad, lo que permite aplicar el análisis de varianza ANOVA. Al realizar este análisis se calcula un valor de significancia de  $\sigma > 0.0001$ , lo que se traduce en que existe diferencia estadística entre al menos dos tratamientos. Con lo anterior para determinar su la diferencia entre los

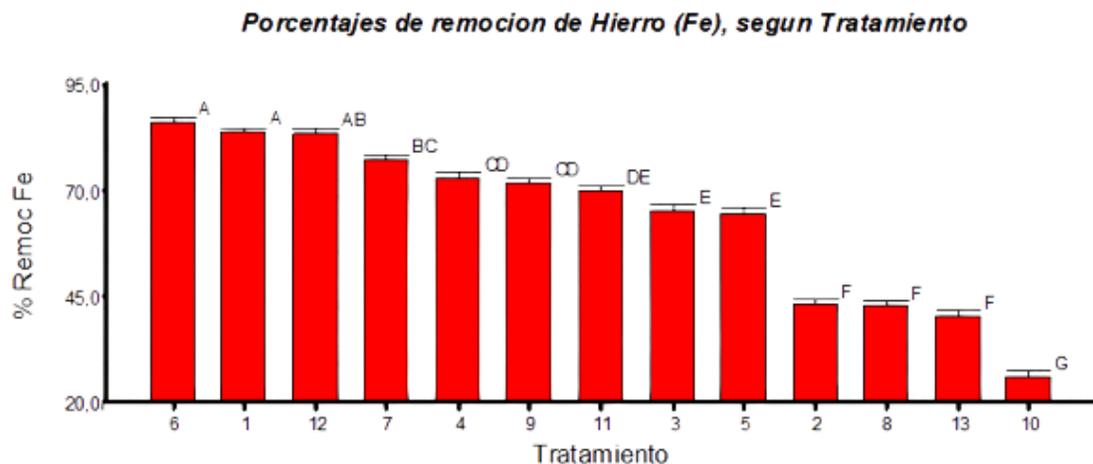
tratamientos se utiliza el análisis de medias de Tukey es reportado en la Tabla 17 y gráficamente en la Figura 22.

**Tabla 16** Pruebas de Normalidad y Homocedasticidad de %RemoFe

Variable	Ajuste	p-valor
%RemoFe	Normal - Kolmogorov	0,6215
	Levene	0.2728

**Tabla 17** Análisis Tukey

#	Tto	Medias	Grupos			
6	1 1 0	86,33	A			
1	0 1 1	83,67	A			
12	0 1 -1	83,33	A	B		
7	0 0 0	77,33		B	C	
4	1 0 1	73			C	D
9	1 0 -1	72			C	D
11	-1 1 0	70				D E
3	-1 0 1	65,33				E
5	-1 0 -1	64,5				E
2	0 -1 1	43				F
8	-1 -1 0	42,5				F
13	0 -1 -1	40,5				F
10	1 -1 0	26				G



**Figura 22** Análisis de Medias de Tukey para el porcentaje de Remoción de Fe

Teniendo los resultados del análisis Tukey se observa que los tratamientos con mayor remoción son el 6, 1 y 12, estos se caracterizan por tener un exceso de ácido oxálico, en caso contrario los mínimos de remoción se encuentra el arreglo 10, 13, 8 y 2, estos cuentan con la menor cantidad de ácido oxálico agregado.

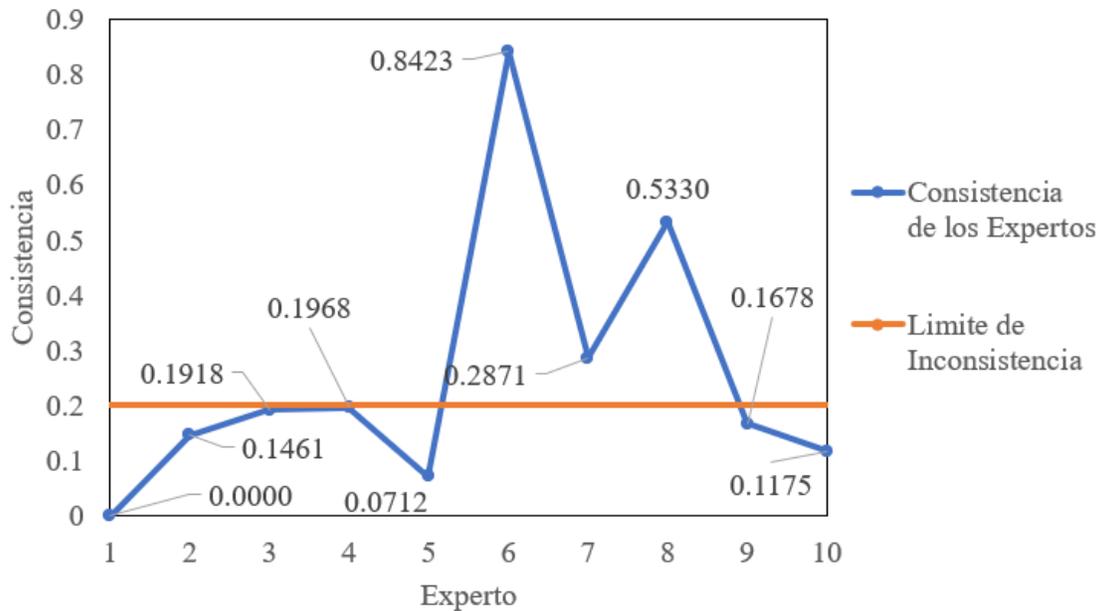
Finalmente, al relacionar lo encontrado por el análisis ANOVA y los coeficientes de Pearson se evidencia la fuerte dependencia entre la remoción de hierro y la cantidad de ácido oxálico, esto también fue sugerido bibliografía en otros sistemas ácidos por (Gylien & Salkauskas, 1998; Naznin et al., 2017), además, los resultados muestran que para el experimento propuesto no existe un efecto significativo del Zn o del ácido tartárico en la remoción de Fe.

### 3.3. Análisis de Sostenibilidad de las Rutas Químicas

#### 3.3.1 Ejecución AHP

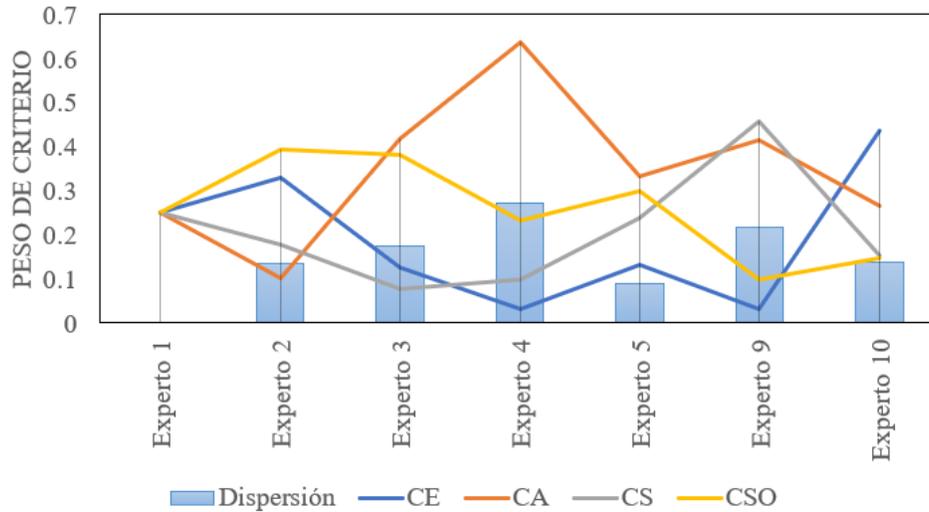
Para la ejecución de AHP y evaluación de importancia de criterios se encuestaron 10 expertos con conocimientos en tratamiento de efluentes, diseño de proceso y evaluación de sostenibilidad. Una vez realizadas las encuestas se ejecutó el test de consistencia basados en el Anexo 5, concluyendo que existen 3 expertos (ver Figura 23) que tienen inconsistencias (Inconsistencia > 0.20) en sus respuestas. Es probable que debido a la educación de expertos se genere un sesgo que da como resultado inconsistencia, también es puede que estos expertos

no cuentan con el suficiente conocimiento implicando que no exista una preferencia real entre los criterios, reprobando así el test de consistencia. Debido a lo anterior no se tuvieron en cuenta para el cálculo de los vectores propios.



**Figura 23** Resultado de los test de consistencia

Con el test de consistencia ejecutado y ya discriminado entre los expertos, se puede continuar con el análisis para la toma de decisiones para ello se realizó el tratamiento iterativo del Anexo 5 y se obtuvieron los siguientes resultados



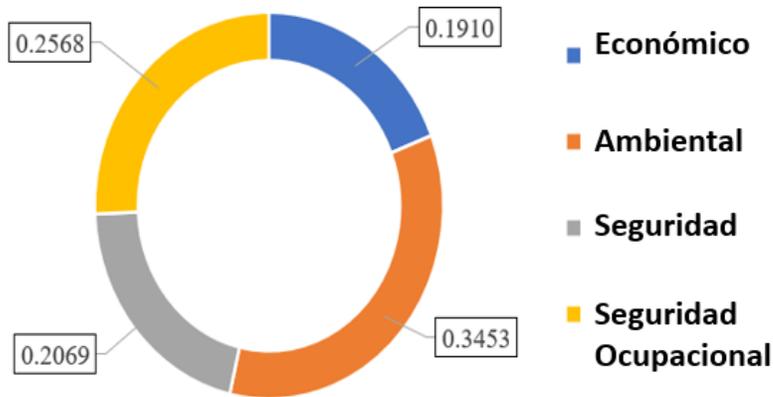
**Figura 24** Pesos de criterios calculados según cada experto

En la

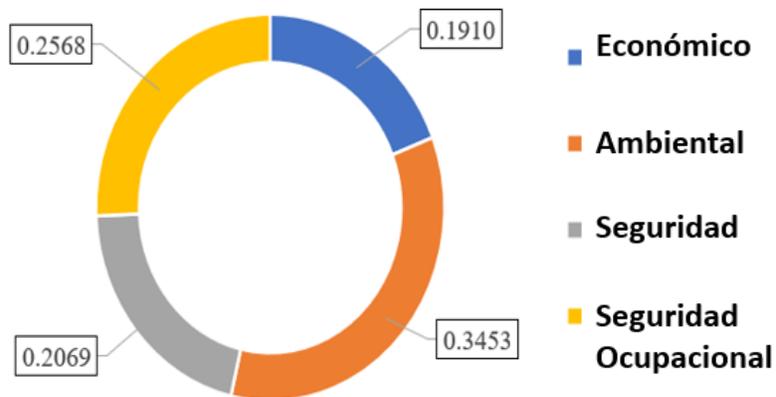
Figura 24 se puede observar los diferentes pesos calculados para cada uno de los expertos que superaron el test de consistencia, esta grafica nos muestra que la mayoría de los encuestados tiene disparidad en sus opinión acerca de la relación entre los criterios, en especial, el experto 4 que tiene una mayor dispersión entre sus preferencias, para explicar esto pueden considerarse diferentes alternativas que justifiquen el notable sesgo positivo en el aspecto ambiental y negativo hacia el criterio económico, probablemente este seleccionador no cuenta con certeza de las preferencias en este tema, otra razón del sesgo puede ser los conocimientos y experiencias previas del encuestado pueden afectar la opinión final.

Por el contrario, el experto 1 que tiene la menor dispersión lo que sugiere que tiene seguridad para definir su opinión respecto a la comparación pareada de cada uno de los criterios. Esta disparidad entre los encuestados puede ser considerada para estudios futuros de sensibilidad, donde, se analice con mayor profundidad el efecto de los conocimientos previos de los seleccionadores o el concepto de causa-efecto entre los criterios. Esto permitiría que la evaluación sostenibilidad de este proceso fuese más profunda y se logre generar una conclusión acerca de la percepción del tratamiento de estos vertimientos ácidos más amplio.

Continuando con el desarrollo de este trabajo se promedian los resultados de los expertos que superan el test de consistencia y se obtienen los pesos reportados en la



**Figura 25.** Estos resultados arrojan que la opinión de los encuestados para el proceso de tratamiento de vertimientos de ácidos la prioridad es el criterio ambiental, seguido por el criterio de seguridad ocupacional y salud, por último, el factor económico.



**Figura 25** Pesos promedio por criterio para el proceso de tratamiento de ácidos gastados de decapado según los expertos

### 3.3.2 Matriz de indicadores

Con ya establecidos los pesos de los criterios se procede a analizará las reacciones reportadas en la Tabla 13 usando los indicadores de la Figura 15, para este trabajo se hicieron 2 consideraciones.

- Únicamente se consideró un producto con valor al HCl generado por la reacción de recuperación de los ácidos, puesto que es el único producto de las reacciones que es de aprovechamiento inmediato. Debido a esto se define el valor del indicador “Valor Agregado” para los procesos de neutralización como “1”.
- Para el cálculo del criterio de seguridad no se consideró el indicador entalpia de la reacción puesto que los valores de entalpia de los oxalatos de hierro y zinc no han sido reportados.

Con estas dos consideraciones se procede a calcular los indicadores y llenar la matriz de indicadores, para ello se utilizaron bases de datos de organizaciones como EPA, ECHA, ICIS, ACGIH, ATSDR y NIOSH.

**Tabla 18** Matriz de Indicadores

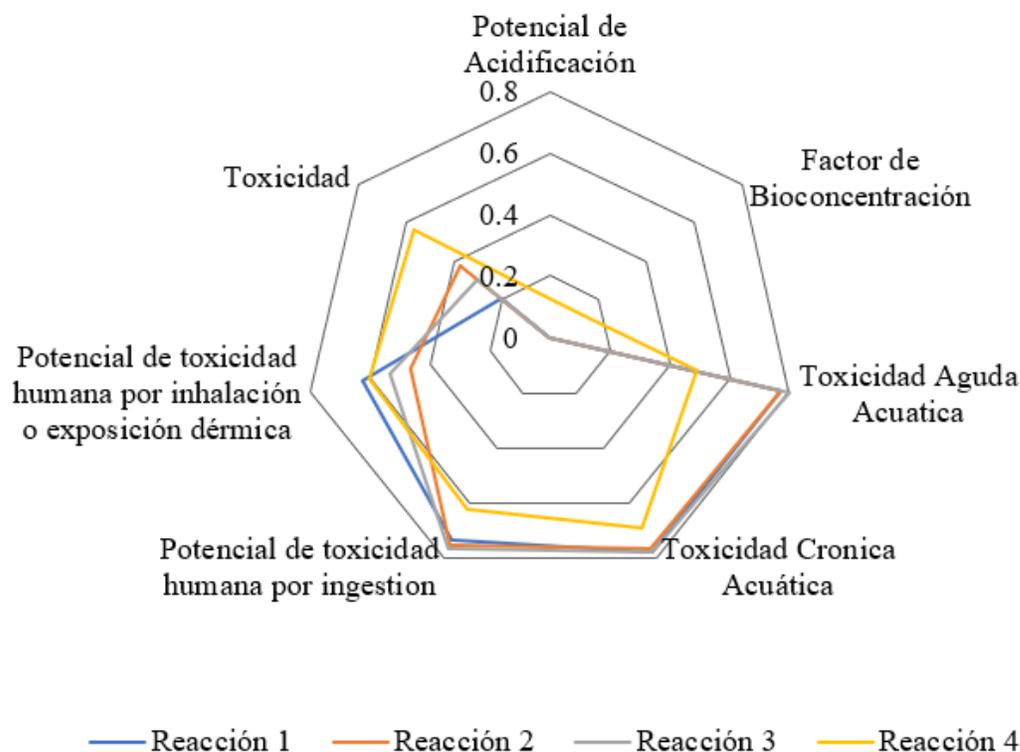
	<b>R-1</b>	<b>R-2</b>	<b>R-3</b>	<b>R-4</b>
Valor Agregado	1	1	1	0.9
Reactividad	0	0	0.1	0.0625
Flamabilidad	0	0	0	0.25
Conversión	0	0	0	0.1681
Temperatura de Reacción	0	0	0	0
Presión de Reacción	1	1	1	1
Explosividad	0	0	0	0
Calor de reacción	0.597	0.699	0.268	-
Potencial de Acidificación	0	0	0	0.125
Factor de Bio concentración	0	0	0	0.125

AATP LD50 FISH	0.774	0.774	0.799	0.490
Potencial de Calentamiento global	0	0	0	0
Potencial de agotamiento de capa de ozono	0	0	0	0
Toxicidad Crónica Acuática	0.775	0.762	0.774	0.690
Recursos renovables	1	1	1	0
Rendimiento	0	0	0	0.168
Potencial de toxicidad humada por ingestión	0.736	0.754	0.765	0.620
Potencial de toxicidad humada por inhalación o exposición dérmica	0.627	0.464	0.536	0.604
Toxicidad	0.2	0.375	0.3	0.562

Al observar la matriz de indicadores se puede concluir que todas las reacciones se manejan a condiciones normales, no tienen un impacto directo sobre la capa de ozono ni contribuyen al calentamiento global, además, poseen baja reactividad, flamabilidad y no hay riesgo de explosión en estas operaciones.

A pesar de ello, las diferencias significativas se observan en los riesgos ecológicos y de toxicidad, como se observa en la Figura 26 la reacción de quelación (Reacción 4) tiene un menor impacto en los parámetros ecotóxicos y los indicadores que se relacionan con un impacto directo en salud humana, sin embargo, cuenta con una desventaja respecto a los indicadores de toxicidad, potencial de acidificación y factor de bioconcentración, esto debido

a que es una reacción que utiliza AO que cuenta con un valor de bioconcentración, sumado a esto, la reacción de quelación produce HCl que eleva el potencial de acidificación.



**Figura 26** Comparación de indicadores que más difieren las reacciones

Al tener la matriz de indicadores y la estimación de sus pesos se puede calcular el indicador de sostenibilidad acumulado para las 4 reacciones, este se reporta en la Tabla 19, encontrando que las rutas químicas evaluadas son similares, debido a que son procesos de tratamiento de desechos con productos de difícil aprovechamiento. Sin embargo, al calcular el indicador pondera de las cuatro reacciones, se observa que la reacción R4 (Reacción de quelación) tiene la mayor sostenibilidad debido a la baja toxicidad de los oxalatos de hierro y zinc, lo que la hace más atractiva para continuar su investigación y desarrollo.

**Tabla 19** Indicador de sostenibilidad acumulativa de las diferentes reacciones analizadas

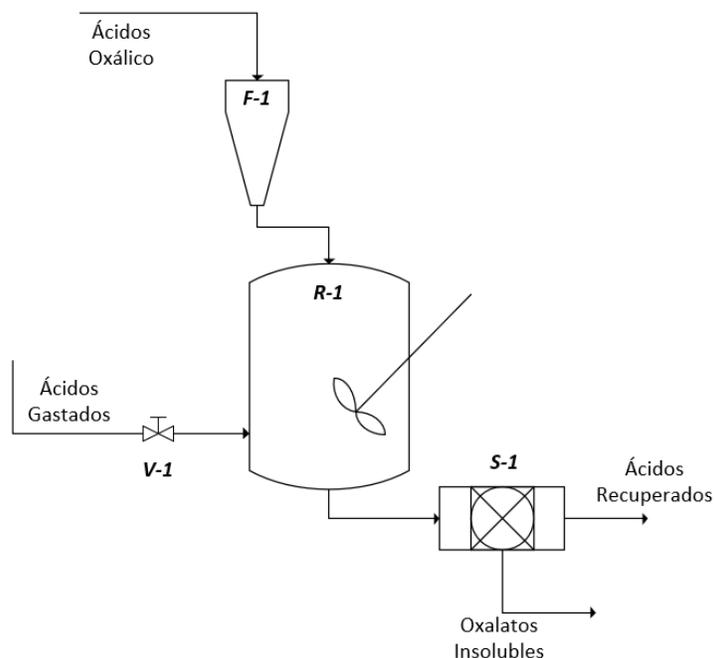
	R1	R2	R3	R4
$I_{Sostenibilidad}$	0.381	0.3822	0.390	0.3740

### 3.4. Propuesta de Proceso:

La propuesta de proceso se diseñará para 1 litro de solución de baño de decapado y se basará en los resultados anteriores, por lo que suposiciones del diseño serán:

- El baño gastado tendrá una concentración de HCl 85 g/L, Fe<sup>+2</sup> 82 g/L y Zn<sup>+2</sup> 120 g/L
- La reacción se llevará a cabo a condiciones normales de temperatura y presión
- Solo se usará como agente quelante el ácido oxálico dihidratado (AO).
- La relación molar Fe<sup>+2</sup>:AO será 1:2.4.
- Al pH de los baños (pH < 1) el ácido oxálico es insoluble. (Chapin & Bell, 1931)
- El proceso será considerado como un proceso por lotes.

Con ayuda de la Figura 27 se puede realizar una breve descripción del proceso. Iniciando el ácido gastado llega al reactor, donde, el ácido oxálico dihidratado es agregado directamente sobre el vertimiento ácido mediante la tolva (F-1), seguido a esto la reacción se agita por 25 minutos (R1) para luego ser llevarlo a un filtro (S1), donde, la corriente líquida (Ácido Recuperados) es recirculado al baño de decapado.



**Figura 27** Diagrama PFD para la reacción de quelación

Teniendo en cuenta las suposiciones, se puede realizar un balance de materia del proceso, en la Tabla 20 se presenta este balance, donde se muestran los porcentajes peso a peso de las corrientes del proceso. En este sentido, es notable un aumento en la concentración de HCl en la corriente “Ácido Gastado” desde 6.49% hasta 19.91% en la “Ácido Recuperados”, los cuales, son factibles de reutilizarse en los baños de decapado (Campano, 2012).

**Tabla 20** Balance de materia del proceso de la reacción de quelación de 1 litro de solución de baño gastado de decapado

	Ácido Gastado	Ácido Oxálico	Oxalatos Insolubles	Ácidos Recuperados
m (g/lote)	1309.3027	444.1347	494.3087	1259.1287
%HCl	6.49%	0	0	19.91%
%Fe+2	6.26%	0	0	0.91%
%Zn+2	9.17%	0	0	4.29%
%FeCl <sub>2</sub>	14.21%	0	0	2.07%
%ZnCl <sub>2</sub>	19.11%	0	0	8.94%
%H <sub>2</sub> O	60.19%	28.56%	9.12%	0
%OxFe	0	0	36.75%	0
%OxZn	0	0	31.33%	0
%AO	0	71.44%	22.80%	0

Con lo anterior es posible calcular una relación entre los gramos de ácido gastado y los gramos de ácido oxálico necesarios, dando como resultado que se necesitan 2.947 Gramos De Ácido Gastado/Gramos De Ácido Oxálico para lograr recircular a los baños de decapado. En este sentido, considerando que diferentes productores chinos publican el precio alrededor de 400\$/Ton de ácido oxálico, se puede estimar el costo de operación considerando únicamente el precio de adquisición del ácido oxálico, lo cual, sería  $1.357 \cdot 10^{-04}$  \$/gramo de Ácido Gastado, lo que equivaldría a el precio del tratamiento de 1 litro de ácido gastado es de **0.178 \$**.

## 4. Conclusiones

A partir de los resultados de esta investigación se puede concluir sobre el caso de estudio que:

- Sobre la reacción de quelación y precipitación de iones metálicos con AO y AT
  - Se puede afirmar con 95% de confianza que la agregado AO es la variable más importante para la precipitación del  $\text{Fe}^{+2}$  respecto a la concentración de  $\text{Zn}^{+2}$  o al agregado AT.
  - Los máximos de remoción de Fe se logran con relación molar con exceso de AO 2.4:1 de  $\text{Fe}^{+2}$  disuelto.
- Sobre la MD:
  - El modelamiento de campos de fuerza es capaz de predecir la densidad de diferentes sistemas de iones solubilizados en medio ácido con un máximo de error de 5%.
  - En los sistemas reactivos las RDF muestran que la interacción principal entre los iones y los ácidos orgánicos ocurre en los grupos carboxílicos.
  - Las interacciones entre AO y  $\text{Fe}^{+2}$  no se ve significativamente alterada por la presencia de  $\text{Zn}^{+2}$  o AT.
- Respecto al análisis de sostenibilidad:
  - El cálculo de indicadores y la opinión de expertos sugiere que, respecto al índice de sostenibilidad acumulativo, la reacción más atractiva desde un punto

de vista de sostenibilidad para el tratamiento de los ácidos gastados es la quelación y precipitación con AO.

- La reacción de quelación de ácidos orgánicos tiene un impacto mayor sobre el medio ambiente y la salud de las personas, en esta misma tendencia este proceso cuenta con una ligera ventaja económica debido a la recuperación de los ácidos gastados de decapado.
- Respecto a la propuesta de proceso:
  - El diseño de la etapa de tratamiento de baños gastados de decapado es más simple que los procesos tradicionales de neutralización, necesitando solo una etapa de reacción-filtración recuperando el ácido y generando un producto sólido. Por el contrario, los procesos de neutralización requieren soluciones lechadas y se neutraliza el ácido.

## 5. Recomendaciones

A partir de los supuestos de utilizados en esta investigación:

- Se hace necesario estudiar la remoción de hierro en presencia de otros iones tales como el Mg, Al o Na.
- La variedad de agentes quelantes que existen es amplia y su estudio en la recuperación de ácidos gastados de decapado es mínima, por lo cual, generar investigación que propongan esta reacción como una alternativa viable es necesario.
- Usando las relaciones de AT y AO se logró una remoción de Fe del 83%, sin embargo, es posible estudiar este mismo sistema de agentes quelantes en diferentes proporciones como usar AT en exceso o en mismas proporciones al AO para evaluar el efecto en la remoción del Fe.

- La MD permite que basados en un sistema ya simulado se pueda estimar diferentes propiedades, esto implica que, con la variedad de diferentes sistemas simulados en este trabajo, se pueda explorar se pueda estudiar la calidad de la simulación en modelamiento de propiedades termodinámicas o en predicción de pruebas de análisis químico.
- En la bibliografía se encuentran una gran cantidad de modelos de campos de fuerza para los iones, cada uno con diferentes consideraciones para su ajuste y limitaciones durante la MD, evaluar los que mejor ajusten a la realidad y generen una utilidad directa para este tipo de sistemas químicos tendría un efecto considerable para el uso de esta técnica en modelos inorgánicos.
- Durante el desarrollo de la matriz de indicadores, es notable que las propiedades termodinámicas, ecológicas o ambientales para los oxalatos de metales como el Fe y el Zn no han sido medidas, por lo que sería interesante un estudio para ampliar e identificar las propiedades de esta sal.
- Se recomienda aumentar el tamaño de muestra que impliquen más expertos con mayor experiencia en tratamiento de los vertimientos ácidos o en el proceso de galvanizado por inmersión en caliente.
- El modelo AHP ejecutado en este trabajo tiene un alcance para determinar la importancia entre criterios, sin embargo, es posible realizar un trabajo que evalúe la globalidad del problema considerando las alternativas en función de cada uno de las alternativas.
- El sistema multicriterio presentado por Serna et al., 2016 puede ser útiles en rutas químicas con al menos un producto aprovechable, es posible que en procesos de tratamiento de residuos o vertimientos exista un problema con los indicadores económicos y ambientales, por lo cual, sería interesante evaluar otras metodologías de multicriterio o modificar los indicadores propuestos.

- En el diseño preliminar propuesto se sugiere que se realice un estudio cinético de la reacción de precipitación de iones metálicos en medios ácidos, que permita un diseño más eficiente.

## 6. ANEXOS

### 6.1. ANEXO 1: Resolución 0631 del 2015 para recubrimientos metálicos

A continuación, se encuentra la información de la Resolución 0631 del 2015 respecto al tratamiento de revestimientos metálicos que es la que rige los vertimientos desarrollados por el proceso de galvanizado.

**Tabla 21** Resolución 0631 del 2015 para Procesos de Galvanizado

<b>PARÁMETRO</b>	<b>UNIDADES</b>	<b>TRATAMIENTO Y REVESTIMIENTO DE METALES</b>
<b>Generales</b>		
pH	pH	6,00 a 9,00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O <sub>2</sub>	250,00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	mg/L O <sub>2</sub>	100,00
Sólidos Suspendedos Totales (SST)	mg/L	50,00
Sólidos Sedimentables (SSED)	mL/L	2,00
Grasas y Aceites	mg/L	10,00
Fenoles	mg/L	0,20
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	Análisis y Reporte
<b>Hidrocarburos</b>		

Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	10,00
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	mg/L	Análisis y Reporte
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)	mg/L	Análisis y Reporte
Compuestos Orgánicos Halogenados Absorbibles (AOX)	mg/L	
<b>Compuestos de Fósforo</b>		
Fósforo Total (P)	mg/L	Análisis y Reporte
<b>Compuestos de Nitrógeno</b>		
Nitrógeno total	nálisis y Reporte	Análisis y Reporte
<b>Iones</b>		
Cianuro Total (CN-)	mg/L	0,10
Fluoruros (F-)	mg/L	
Sulfatos (SO42-)	mg/L	
Sulfuros (S2-)	mg/L	
<b>Metales y Metaloides</b>		
Aluminio (Al)	mg/L	3,00
Antimonio (Sb)	mg/L	-
Arsénico (As)	mg/L	0,10
Bario (Ba)	mg/L	1,00
Cadmio (Cd)	mg/L	0,05
Cinc (Zn)	mg/L	3,00
Cobre (Cu)	mg/L	1,00
Cromo (Cr)	mg/L	0,50

---

Estaño (Sn)	mg/L	2,00
Hierro (Fe)	mg/L	3,00
Mercurio (Hg)	mg/L	0,01
Níquel (Ni)	mg/L	0,50
Plata (Ag)	mg/L	0,20
Plomo (Pb)	mg/L	0,20

---

**Otros Parámetros para Análisis y Reporte**

---

Acidez Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte
Alcalinidad Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte
Dureza Cálctica	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte
Dureza Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	Análisis y Reporte
Color Real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm)	m-1	Análisis y Reporte

---

## 6.2.ANEXO 2: Interacciones Enlazantes

Las interacciones enlazantes necesarias para la MD en LAMMPS fueron mostradas y definidas en la sección 2.2.1, los valores de las constantes para este cálculo serán mostradas en este anexo y en la Tabla 22 se encuentran las estructuras moleculares de referencia.

**Tabla 22** Estructuras moleculares de referencia

Nombre	Estructura Molecular
Ácido Oxálico	
Ácido Tartárico	
Agua	
Hidronio	

**Tabla 23** Interacciones de enlace para la MD en LAMMPS con el modelo Harmonic

Molécula	Enlace	K (Kcal/mol/Å <sup>2</sup> )	r <sub>0</sub> (Å)	Campo de Fuerza
Acido Oxálico	C1 – C2	350	1.510	OPLS-AA (Jorgensen et al., 1996)
	C1 – O1H	450	1.364	
	C1 – O3D	570	1.229	
	C2 – O2H	450	1.364	
	C2 – O4D	570	1.229	
	H1O – O1H	553	0.945	
	H2O – O2H	553	0.945	
	C1 – O1D	570	1.229	
	C1 – O1H	450	1.364	
	Ácido Tartárico	C1 – C2	317	
H1O – O1H		553	0.945	
C2 – H2		340	1.090	
C2 – O2H		320	1.410	
H2O – O2H		553	0.945	

---

	C3 – H3	340	1.090	
	C3 – O3H	320	1.410	
	H3O – O3H	553	0.945	
	C2 – C3	268	1.529	
	O4D – C4	570	1.229	
	O4H – C4	450	1.364	
	C3 – C4	317	1.522	
	H4O – O4H	553	0.945	
Agua	H – O	600	1.00	
				SPC/E (Berendsen et al., 1987; Kusaka et al., 1998)
Hidronio	H – O	600	0.973	

---

**Tabla 24** Interacciones de los ángulos para la MD en LAMMPS con el modelo Harmonic

Molécula	Angulo	K (Kcal/mol/Radianas <sup>2</sup> )	$\theta_0$ (Radianes)	Campo de Fuerza
Ácido Oxálico	C1 – C2 – O2H	70.95	118.3	
	C1 – C2 – O4D	80	121.4	
	C1 – O1H – H1O	35	113	
	C1 – C2 – O1H	70.96	118.3	
	C1 – C2 – O3D	80	121.4	
	C2 – O2H – H2O	35	113	
	O1H – C1 – O3D	80	121	
	O2H – C2 – O4D	80	121	
	H1O – O1H – C1	35	113	
	C1 – C2 – H2	35	109.5	OPLS-AA
Ácido Tartárico	O2H – C2 – C1	51.65	110.58	(Jorgensen
	C1 – C2 – C3	63	111.1	et al.,
	O1D – C1 – O1H	80	121	1996)
	O1D – C1 – C2	80	120.4	
	O2H – C1 – C2	70	108	
	C2 – O2H – H2O	55	108.5	
	C2 – C3 – H3	37.5	110.7	
	O3H – C3 – C2	60	109.5	
	C2 – C3 – C4	63	111.1	
	O2H – C2 – H2	35	109.5	
C3 – C2 – H2	37.5	110.7		
O2H – C2 – C3	50	109.5		
H3O – O3H – C3	55	108.5		
O4D – C4 – C3	80	120.4		

---

	O4H – C4 – C3	70	108	
	O3H – C3 – H3	35	109.5	
	C4 – C3 – H3	35	109.5	
	O3H – C3 – C4	51.65	110.58	
	H4O – O4H – C4	35	113	
	O4D – C4 – O4H	80	121	
Agua	H – O	75	109.47	SPC/E (Berendsen et al., 1987; Kusaka et al., 1998)
Hidronio	H – O	75	111.6	

---

**Tabla 25** Interacciones de los dihedrales para la MD en LAMMPS con el modelo OPLS

Molécula	Dihedral	K <sub>1</sub> (Kcal/ mol)	K <sub>2</sub> (Kcal/ mol)	K <sub>3</sub> (Kcal/ mol)	K <sub>4</sub> (Kcal/ mol)	Campo de Fuerza
Ácido Oxálico	C1 – C2 – O2H – H2O	3	5.5	0	0	
	C2 – C1 – O1H – H1O	3	5.5	0	0	
	O1H – C1 – C2 – O2H	1.6	3.2	0	0	
	O1H – C1 – C2 – O4D	1.6	3.2	0	0	
	O3D – C1 – C2 – O2H	1.6	3.2	0	0	
	O3D – C1 – C2 – O4D	1.6	3.2	0	0	
	O3D – C1 – O1H – H1O	0	5.5	0	0	
O4D – C2 – O2H – H2O	0	5.5	0	0		
Ácido Tartárico	H2O – O2H – C2 – C1	-0.356	-0.174	0.492	0	OPLS- AA (Jorgen sen et al., 1996)
	C1 – C2 – C3 – H3	0	0	-0.1	0	
	C1 – C2 – C3 – O3H	-6.18	0	0	0	
	C1 – C2 – C3 – C4	-0.55	0	1	0	
	H1O – O1H – C1 – O1D	0	5.5	0	0	
	O1D – C1 – C2 – H2	0	0	0	0	
	O1D – C1 – C2 – O2H	0	0	0	0	
	O1D – C1 – C2 – C3	0	0	0	0	
	O1H – C1 – C2 – H2	0	0	0	0	
	O1H – C1 – C2 – O2H	9.508	0	0	0	
	O1H – C1 – C2 – C3	1	0.546	0.45	0	
	H1O – O1H – C1 – C2	1.5	5.5	0	0	
	H3O – O3H – C3 – C2	-0.356	-0.174	0.492	0	
C2 – C3 – C4 – O4D	0	0	0	0		
C2 – C3 – C4 – O4H	1	0.546	0.45	0		
H2O – O2H – C2 – H2	0	0	0.352	0		

---

H2 – C2 – C3 – H3	0	0	0.3	0
H2 – C2 – C3 – O3H	0	0	0.468	0
H2 – C2 – C3 – C4	0	0	-0.1	0
O2H – C2 – C3 – H3	0	0	0.468	0
O2H – C2 – C3 – O3H	9.508	0	0	0
O2H – C2 – C3 – C4	-6.18	0	0	0
H2O – O2H – C2 – C3	-0.356	-0.174	0.492	0
H4O – O4H – C4 – C3	1.5	5.5	0	0
H3O – O3H – C3 – H3	0	0	0.352	0
H3 – C3 – C4 – O4D	0	0	0	0
H3 – C3 – C4 – O4H	0	0	0	0
O3H – C3 – C4 – O4D	0	0	0	0
O3H – C3 – C4 – O4H	9.508	0	0	0
H3O – O3H – C3 – C4	-0.356	-0.174	0.492	0
H4O – O4H – C4 – 4OD	0	5.5	0	0

---

**Tabla 26** Interacciones de los impropers para la MD en LAMMPS con el modelo CVFF

Molécula	Improper	K (Kcal/mol)	d	n	Campo de Fuerza
Ácido	C2 – C1 – O2H – O4D	10.5	-1	2	OPLS-AA (Jorgensen et al., 1996)
Oxálico	C1 – C2 – O1H – O3D	10.5	-1	2	
Ácido	C1 – O1D – O1H – C2	10.5	-1	2	
Tartárico	C4 – O4D – O4H – C3	10.5	-1	2	

### 6.3. ANEXO 3: Normalización de los indicadores

La normalización basados en el trabajo de Serna et al., 2016, esto permite una comparación efectiva de los diferentes indicadores. En este sentido, se mostrarán las ecuaciones de normalización, estas tendrán como resultado un valor referencia que va de 0 a 1, ver Figura 28.



**Figura 28** Valores de la Normalización de los Indicadores

**Valor Agregado (VA):**

$$VA_r = \sum_1^P VA_p \tag{25}$$

$$VA_p = m_p \left[ PP_p - CF_p \left( \sum_1^{MP} \frac{|v_{mp}| M_{MP} PC_{MP}}{|v_p|} \right) \right] \tag{26}$$

$$CF_p = \frac{|v_p| M_p}{\sum_1^P |v_p|} \tag{27}$$

$$\overline{VA}_r = \frac{VA_r}{\sum_1^P M_p PP_p} \tag{28}$$

$$\overline{VAT}_R = 1 - \overline{VA}_r \tag{29}$$

Donde:

- $VA_p$ : Valor agregado de los productos.
- $VA_r$ : Valor Agregado de la ruta química.
- $m_p$ : Masa del producto.
- $PP_p$ : Precio de Venta del producto.
- $CF_p$ : Factor de conversión del producto.
- $v_p$ : Coeficiente estequiométrico del producto.
- $v_{mp}$ : Coeficiente estequiométrico de materias primas.
- $M_{MP}$ : Peso molecular de las materias primas.
- $M_p$ : Peso molecular de los productos.
- $PC_{MP}$ : Precio de compra de las materias primas.
- $\overline{VA}_r$ : Valor agregado normalizado de la ruta química.
- $\overline{VAT}_R$ : Valor agregado total normalizado de la ruta química.

### **Índice GWP (GWP) | Potencial de Agotamiento de la Capa de Ozono (ODP) | Potencial de Acidificación (AP) | Factor de Bio-Concentración (BCF)**

Para los indicadores GWP, ODP, AP y BCF se utilizó la siguiente ecuación:

$$\overline{\psi}_I^R = \frac{\sum_1^C Potencial_{c,R}}{((Potencial_R) + 2\sigma_R) C} \quad (30)$$

Donde

- $\overline{\psi}_I^R$ : Es el indicador (I) normalizado de la ruta química (R).
- $Potencial_{c,R}$ : El valor del potencial del componente (c) y la ruta química (R)
- $\overline{(Potencial_R)}$ : Es el promedio de los potenciales de los componentes de la ruta química (R).
- $\sigma_R$ : Es la desviación estándar de los potenciales de los componentes de la ruta química (R).
- $C$ : Es el numero de componente de la ruta química.

**Toxicidad Aguda Acuática (AATP) | Toxicidad Crónica Acuática (CATP) | Potencial de Toxicidad Humana por Ingestión (HTPI) | Potencial de Toxicidad Humana por Inhalación o Exposición Dérmica (HTPE)**

la normalización de los indicadores AATP, CATP, HTPI y HTPE es similar mostrada en la ecuación (30)

$$\overline{\psi}_I^R = 1 - \frac{\sum_1^C \text{Potencial}_{c,R}}{((\text{Potencial}_R) + 2\sigma_R) C} \quad (31)$$

Sin embargo, los potenciales son calculados de la siguiente manera:

$$AATP_c = \frac{1}{LC_{50c}} \quad (32)$$

$$CATP_c = \frac{1}{OECD_c} \quad (33)$$

$$HTPI_c = \frac{1}{LD_{50c}} \quad (34)$$

$$HTPE_c = \frac{1}{TLVTWA_c} \quad (35)$$

Donde:

- $LC_{50c}$ : Concentración letal 50 especies acuáticas por componente.
- $OECD_c$ : Toxicidad acuática crónica por componente.
- $LD_{50c}$ : Dosis letal 50 por componente.
- $TLVTWA_c$ : Limite de exposición por componente.

**Explosividad (Ex) | Reactividad (Rx) | Flamabilidad (Fx) | Toxicidad**

Teniendo en cuenta que los indicadores de toxicidad, Rx y Fx son basados en la clasificación NFPA 704 estas se normalizan de la siguiente manera:

$$\overline{\varphi}_I^R = \sum_1^c \frac{\text{Potencial}_{c,R}}{4 C} \quad (36)$$

Donde  $\overline{\varphi}_I^R$  es el potencial normalizado de la ruta química evaluada. Por otro lado, para la explosividad se considera una relación entre los límites inferior (LEL) y superior (UEL) de explosividad, ver Ecuación (37).

$$Ex_c = |UEL - LEL|_c \quad (37)$$

La  $Ex_c$  es el rango de explosividad por componente y se normaliza de la siguiente manera

$$\overline{Ex}_r = \sum_1^c \frac{Ex_c}{100 C} \quad (38)$$

Donde  $\overline{Ex}_r$ : Es la explosividad normalizada de la ruta química.

### Temperatura (Tr)

$$\overline{T}_r = \begin{cases} 1 - e^{-(0.005 T_r - 0.125)} & \text{para } T_r > 25 \text{ }^\circ\text{C} \\ 1 - e^{(0.020 T_r - 0.500)} & \text{para } T_r \leq 25 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases} \quad (39)$$

Donde  $T_r$  es la temperatura de reacción y  $\overline{T}_r$  es la temperatura normalizada de la ruta química.

### Presión (Pr)

$$\overline{P}_r = \begin{cases} 1 - e^{-0.03(P_r - 1)} & \text{para } P_r > 1 \text{ atm} \\ 1 - e^{5.00(P_r - 1)} & \text{para } P_r \leq 1 \text{ atm} \end{cases} \quad (40)$$

Donde  $P_r$  es la presión de la reacción y  $\overline{P}_r$  es la presión normalizada de la ruta química.

### Entalpia de reacción ( $\Delta H_r$ )

$$\overline{\Delta H}_r = 1 - \frac{1}{1 + 4.45 * 10^{-5} \Delta H_r^2}$$

Donde  $\Delta H_r$  es la entalpia de reacción y  $\overline{\Delta H_r}$  es la entalpia normalizada de la ruta química.

**Rendimiento (Y):**

$$\overline{Y}_r = \frac{100 - Y_r}{100} \quad (41)$$

Donde  $Y_r$  es el rendimiento de la reacción y  $\overline{Y}_r$  es el rendimiento normalizado de la ruta química.

**Conversión (X):**

$$\overline{X}_r = \frac{100 - X_r}{100} \quad (42)$$

Donde  $X_r$  es la conversión de la reacción y  $\overline{X}_r$  es la conversión normalizada de la ruta química.

## 6.4. ANEXO 4: Encuesta de peso de indicadores

# Selección de Ruta Química - Ácidos Gastados de Decapado

Esta encuesta hace parte de la tesis de maestría "Procesos de recuperación de ácidos gastados de decapado mediante la precipitación de metales pesados con ácido oxálico y ácido tartárico" de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

---

### \*Obligatorio

Nuestro objetivo es generar un análisis multicriterio para la selección de una ruta química adecuada para el tratamiento de los ácidos gastados de decapado producto del proceso de galvanizado en caliente. En este sentido, esta encuesta busca establecer la mejor opción respecto a la sostenibilidad.

De antemano agradecemos por su tiempo y colaboración.

### 1. Profesión \*

---

Para lograr una selección adecuada se escogieron 4 dimensiones de análisis estas son:

**Dimensión económica:** Los indicadores de esta dimensión son el valor añadido y el coste energético asociado a la reacción.

**Dimensión ambiental:** Los indicadores de esta dimensión miden el potencial efecto negativo sobre el medio ambiente de los reactivos y productos, es decir, potencial de calentamiento global (GWP), potencial de acidificación (AP), potencial de agotamiento del ozono (ODP), potencial de oxidación fotoquímica (PCOP), potencial de toxicidad acuática aguda (AATP), potencial de toxicidad acuática crónica (CATP), potencial de bioacumulación (BCP), potencial de degradabilidad (RD) y origen renovable.

**Dimensión de seguridad:** Los indicadores de esta dimensión miden el potencial impacto negativo de los reactivos y productos potenciales sobre la infraestructura de las instalaciones, el personal o el lugar donde operará la planta, en ese sentido, se considera la explosividad, inflamabilidad, reactividad, calor de reacción, temperatura, presión, rendimiento del proceso y conversión.

**Dimensión de salud ocupacional:** Los indicadores de esta dimensión miden el efecto negativo potencial de los reactivos y productos en la salud humana, estos son, la toxicidad, potencial de toxicidad humana por ingestión (HTPI) y potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica (HTPE).

**Breve descripción del ácido gastado**

Los ácidos gastados de decapado son un residuo del proceso de galvanizado en caliente, estos vertimientos se generan cuando el HCl pierden su capacidad decapante por una saturación de metales disueltos, esta sustancia generalmente es HCl con concentraciones al 8% > [ ] >12% y puede llegar a tener un contenido de metales pesados (Fe+2 y Zn+2) > 300 g/l.

**¿Cómo responder la encuesta?**

Esta encuesta busca generar una comparación por preferencia entre pares, es decir, en cada una de las preguntas se podrá calificar la importancia de una dimensión respecto a otra.

Considerando que:

- = 1 Igual Importancia
- < 3 Importancia moderada
- < 5 Importancia Fuerte
- < 7 Importancia muy fuerte
- <= 9 Importancia Extrema

Figura 1. Ejemplos



En este caso un valor de ".5", significa que en su opinión es que la dimensión ambiental es fuertemente impórtate respecto a la dimensión de salud ocupacional.





5. DA vs DS \*

Marca solo un óvalo por fila.

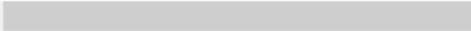
	Dimensión Ambiental	.9	.8	.7	.6	.5	.4	.3
<b>4</b>		<input type="radio"/>						

<  >

6. DA vs DSO \*

Marca solo un óvalo por fila.

	Dimensión Ambiental	.9	.8	.7	.6	.5	.4	.3
<b>5</b>		<input type="radio"/>						

<  >

7. DS vs DSO \*

Marca solo un óvalo por fila.

	Dimensión Seguridad	.9	.8	.7	.6	.5	.4	.3
<b>6</b>		<input type="radio"/>						

<  >

## 6.5. ANEXO 5: Cálculos del Algoritmo análisis jerárquico para la de toma de decisiones

### 6.5.1 Test de consistencia

Antes de ejecutar el análisis jerárquico para la de toma de decisiones, se debe calcular la consistencia de cada una de las encuestas para determinar la calidad de los resultados; para ello se realizado el siguiente algoritmo, se inicia definiendo cada encuesta como una matriz cuadrada “A” de tamaño  $i \times i$ .

$$A = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & a_{1i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i1} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (43)$$

Posteriormente se realiza normalización de la matriz, esto se hace dividiendo los valores en las columnas por la sumatoria de estos mismos.

$$A_{Norm} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sum_1^i a_{11}} & \cdots & \frac{a_{1i}}{\sum_1^i a_{1i}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{a_{i1}}{\sum_1^i a_{i1}} & \cdots & \frac{1}{\sum_1^i a_{ii}} \end{pmatrix} \quad (44)$$

Ya con la matriz normalizada se calcula el vector de promedio que tiene como valores el promedio de cada fila de la matriz normalizada.

$$\bar{v} = \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \vdots \\ \bar{a}_i \end{pmatrix} \quad (45)$$

Este vector promedio sirve para determinar el vector fila total que es igual a la matriz A por el vector promedio

$$v = A * \bar{v} \quad (46)$$

Por último, los valores del vector fila total se dividen por los valores del vector promedio, este resultado se promedia calculando así el valor propio  $\lambda_{max}$  que es el valor necesario para calcular índice de consistencia.

$$\lambda_{max} = \frac{\sum_1^i \frac{v_i}{\bar{V}_i}}{i} \quad (47)$$

Con esto es posible calcular, el índice de consistencia (IC) que depende de la cantidad de criterios relacionados (n) y del  $\lambda_{max}$  que depende de los resultados de cada encuesta.

$$IC = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} \quad (48)$$

La consistencia de cada encuesta se define mediante la razón entre IC y el índice de consistencia aleatoria (RC) que es el IC de 500 matrices aleatorias y depende del autor que la reporte, en este cálculo se utilizó la siguiente estimación.

$$RC = \frac{1.98 * (n - 2)}{n} \quad (49)$$

La razón de consistencia (C) como se menciona es la relación hace referencia que al porcentaje de inconsistencia de la encuesta respecto un grupo de matrices aleatorias, siguiendo lo determinado por Serna (Serna et al., 2016) se utilizara un valor de aceptación del 20%.

$$C = \frac{IC}{RC} \quad (50)$$

Con esto definido, las encuestas que no cumplan con este criterio de consistencia serán rechazadas.

### 6.5.2 Cálculo de Vectores Propios

Con la consistencia medida para todas las encuestas se hace posible determinar la importancia entre criterios según cada uno de los expertos, para ello se necesita utilizar una metodología iterativa para el cálculo de los valores propios de cada una de las encuestas. El algoritmo iterativo inicia con la matriz  $A_0$  cuadrada de tamaño  $i \times i$  con unos en su diagonal (encuesta) esta será multiplicada por ella misma.

$$A_0 = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & a_{1i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i1} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (51)$$

$$A_0 * A_0 = A_1 \quad (52)$$

Seguido a esto se formará el vector filas que tiene como elementos las sumas de las filas de la matriz  $A_1$

$$V_{1-Filas} = \begin{pmatrix} \sum \bar{a}_1 \\ \vdots \\ \sum \bar{a}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{1\ 1-filas} \\ \vdots \\ v_{i\ 1-filas} \end{pmatrix} \quad (53)$$

Con este vector formado se hace posible calcular la primera iteración del vector propio  $x_0$ , para ello, el vector filas se normalizará multiplicando el  $V_{1-Filas}$  por el inverso de la suma sus elementos (k).

$$k = \frac{1}{\sum v_{i\ Filas}} \quad (54)$$

$$x_0 = k * \begin{pmatrix} v_{1 \ 1-filas} \\ \vdots \\ v_{i \ 1-filas} \end{pmatrix} \quad (55)$$

Esta primera iteración será el primer valor de comparación del algoritmo, seguido a esto se repetirá el cálculo, pero con paso iniciando con la matriz  $A_1$ , una vez calculado la segunda iteración del vector propio este se comparará contra el primero en la función objetivo (F.O.) y se repetirá hasta que este alcance un valor menor a  $1E-3$ .

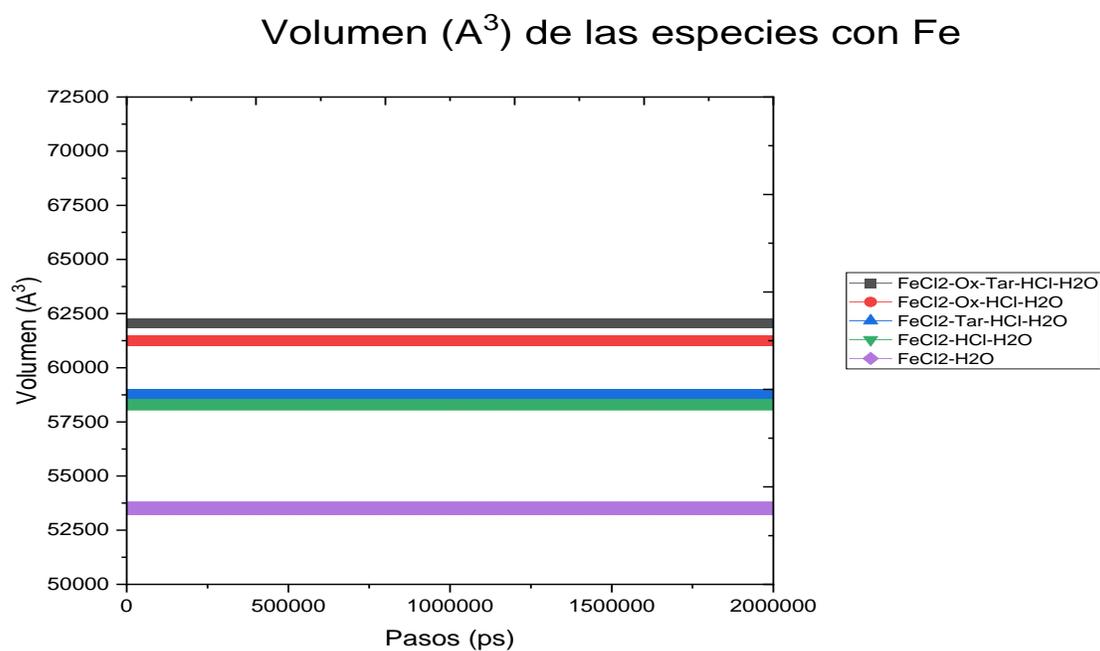
$$F.O. = |x_1 - x_0| \quad (56)$$

Cuando se cumpla el criterio de la función objetivo se da por terminado el cálculo y se toma como vector propio el ultimo valor calculado. Este vector contendrá los pesos de los criterios basados en la comparación de pares y se utilizará en el cálculo de índice de sostenibilidad acumulativo.

## 6.6.ANEXO 6: Gráficos de estabilidad NVE

Todas las simulaciones de NVE deben mostrar estabilidad en las propiedades calculadas durante el desarrollo de los 2 ns simulados; en las siguientes graficas se muestran el volumen ( $\text{\AA}^3$ ), densidad ( $\text{g/cm}^3$ ), energía total (kcal/mol), energía potencial (kcal/mol) y energía cinética (kcal/mol) para todos los sistemas mostrados en la Tabla 12

### 6.6.1 Especies Únicamente con $\text{Fe}^{+2}$



**Figura 29** Volumen durante la MD de los sistemas con Fe

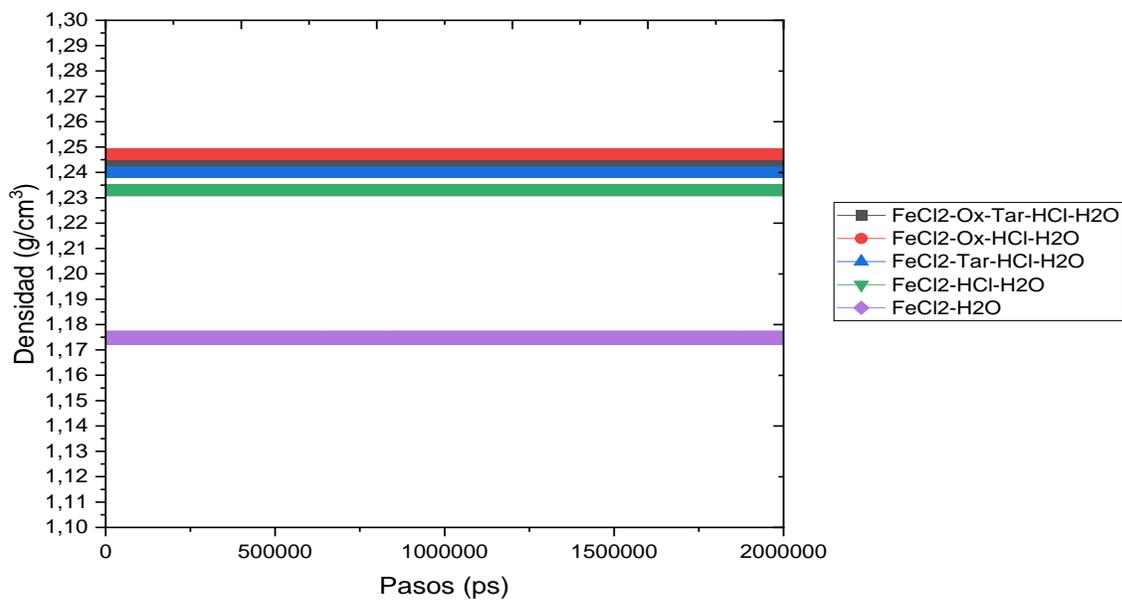
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de las especies con Fe

Figura 30 Densidad durante la MD de los sistemas con Fe

## Energía Total (kcal/mol) de las especies con Fe

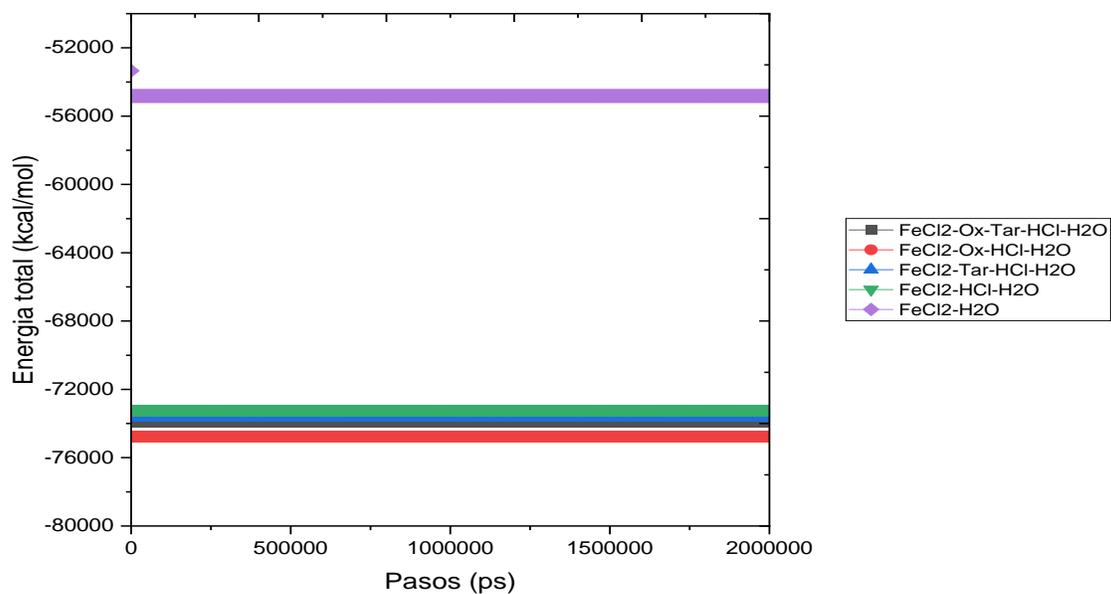


Figura 31 Energía total durante la MD de los sistemas con Fe

## Energía Potencial (kcal/mol) de las especies con Fe

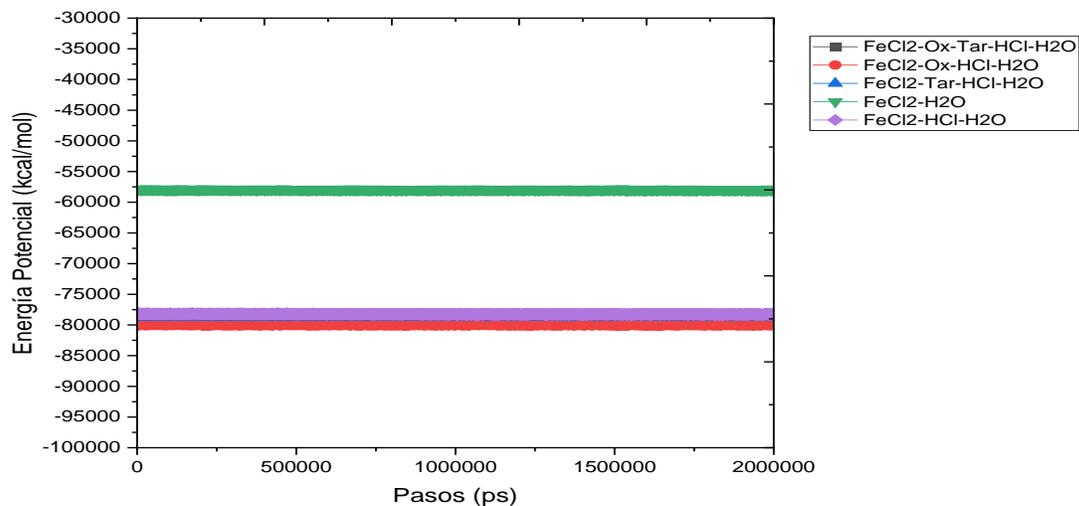


Figura 32 Energía potencial durante la MD de los sistemas con Fe

## Energía Cinética (kcal/mol) de las especies con Fe

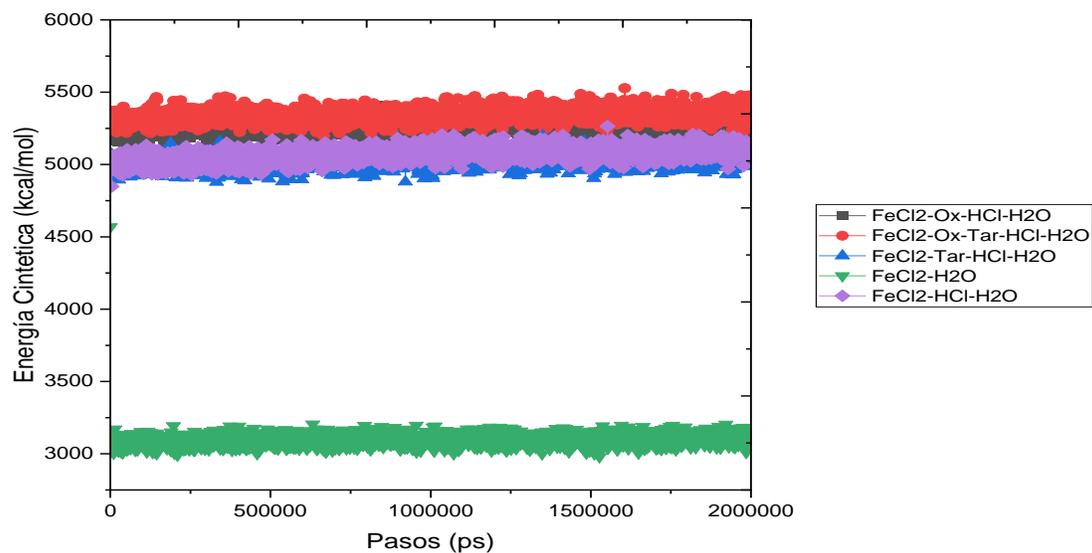
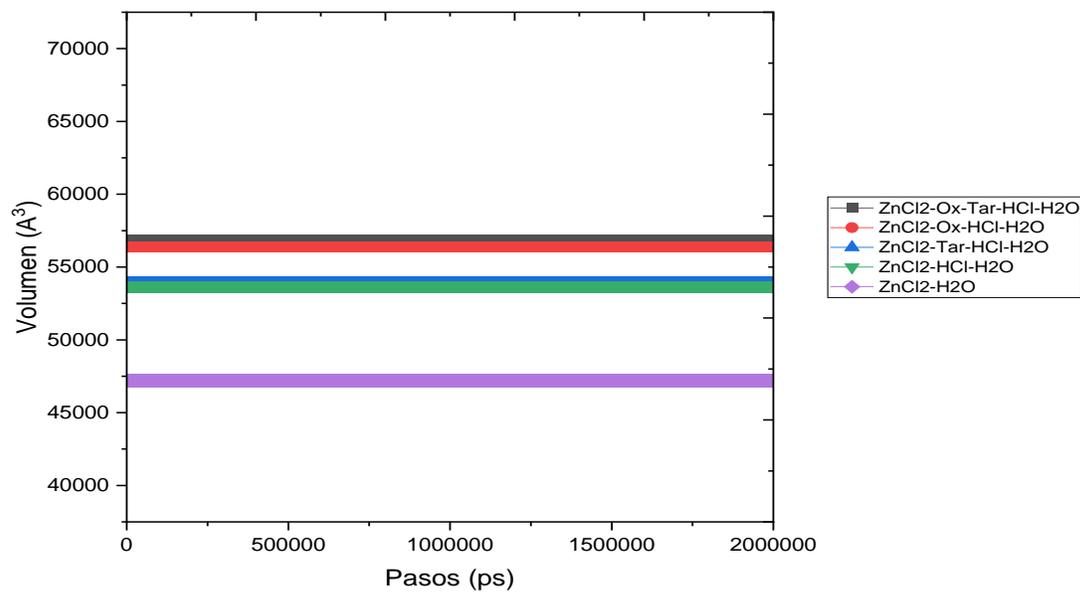
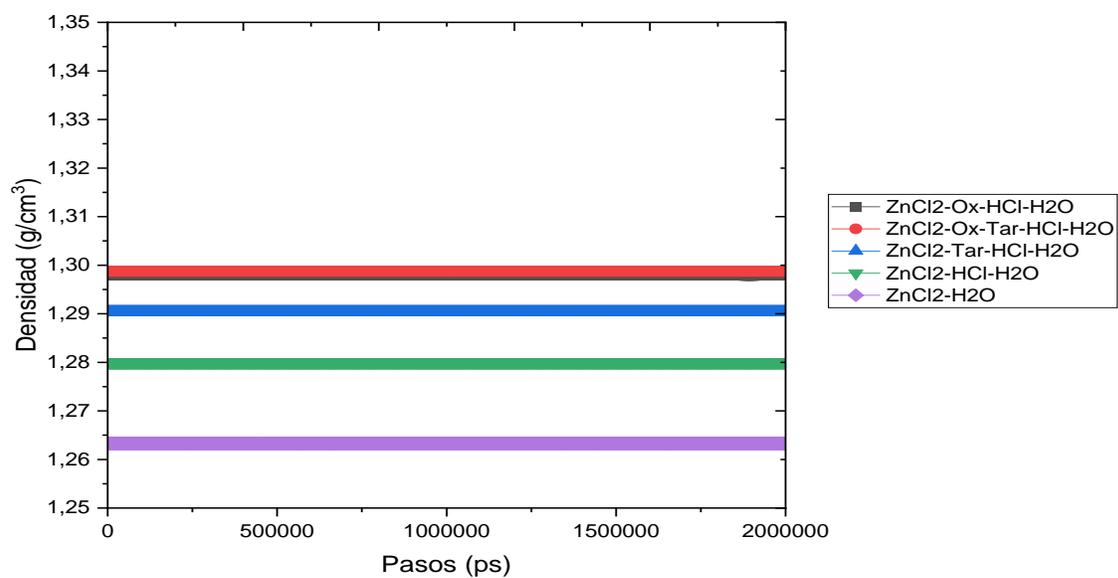


Figura 33 Energía cinética durante la MD de los sistemas con Fe

## 6.6.2 Especies Únicamente con Zn+2

Volumen (A<sup>3</sup>) de las especies con Zn**Figura 34** Volumen durante la MD de los sistemas con Zn

Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de las especies con Zn**Figura 35** Densidad durante la MD de los sistemas con Zn

## Energía Total (kcal/mol) de las especies con Zn

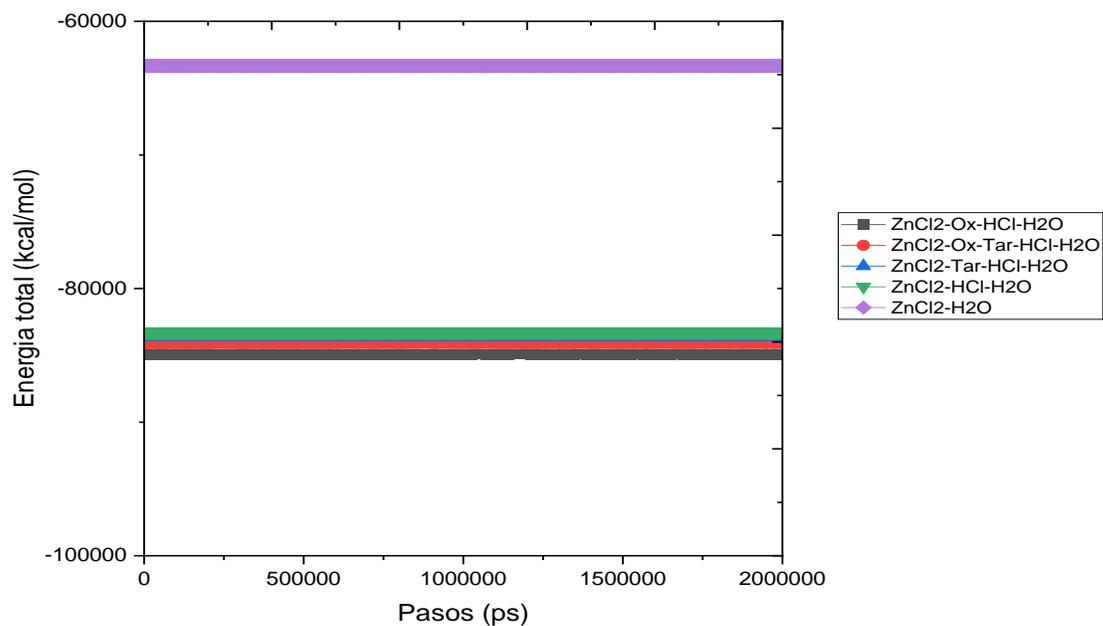


Figura 36 Energía total durante la MD de los sistemas con Zn

## Energía Potencial (kcal/mol) de las especies con Zn

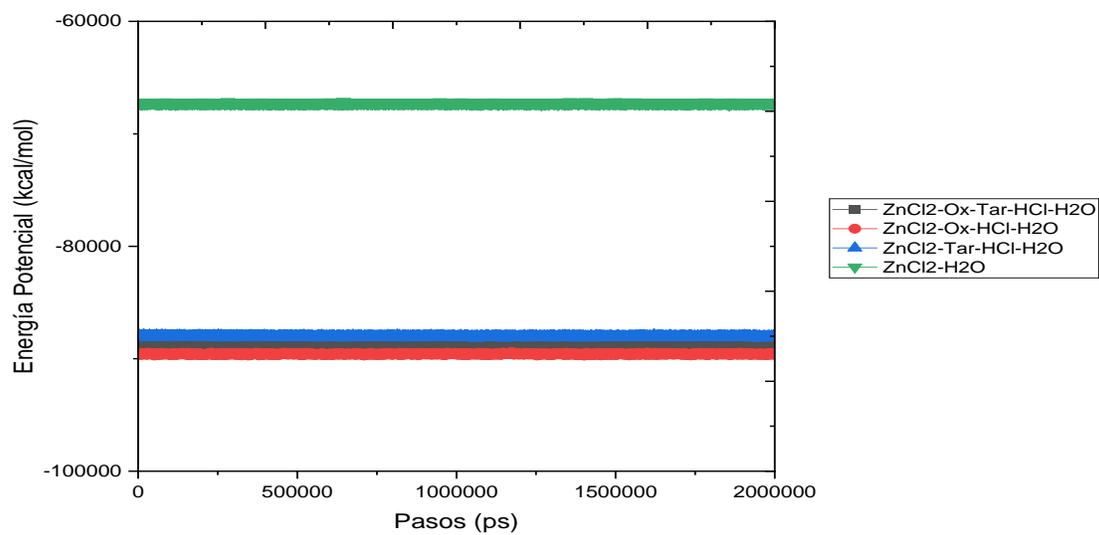
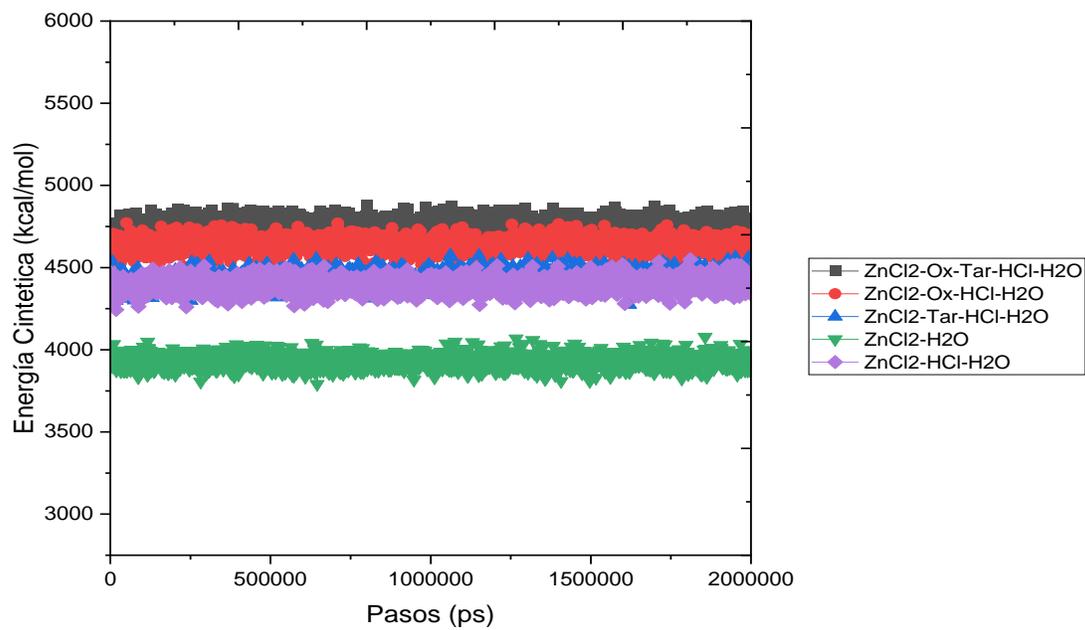


Figura 37 Energía potencial durante la MD de los sistemas con Zn

## Energía Cinética (kcal/mol) de las especies con Zn

**Figura 38** Energía cinética durante la MD de los sistemas con Zn

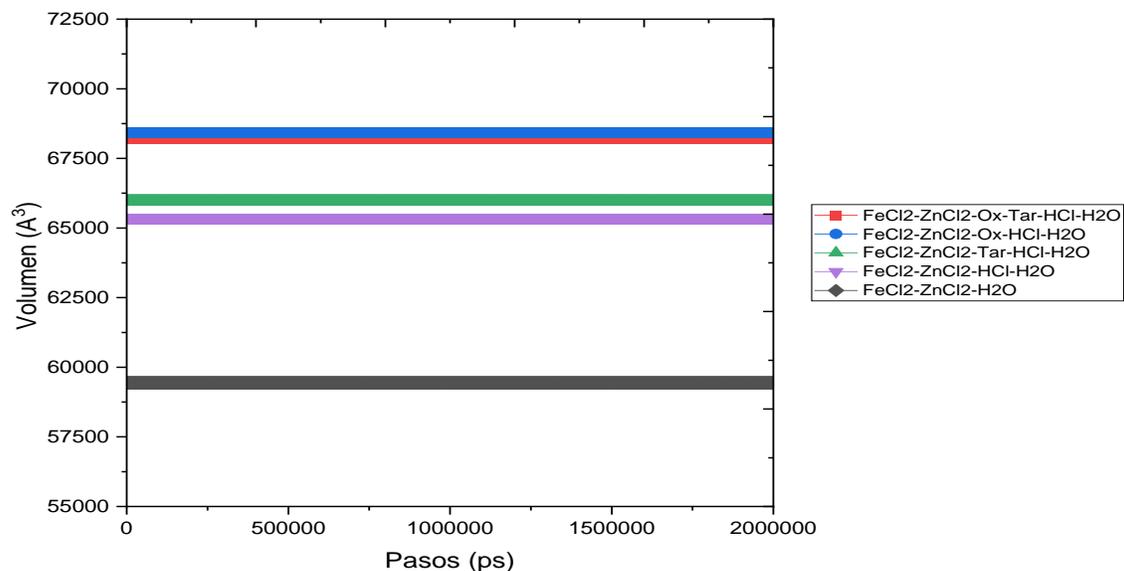
6.6.3 Especies Únicamente con  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ Volumen ( $\text{Å}^3$ ) de las especies con Fe y Zn

Figura 39 Volumen durante la MD de los sistemas con Fe y Zn

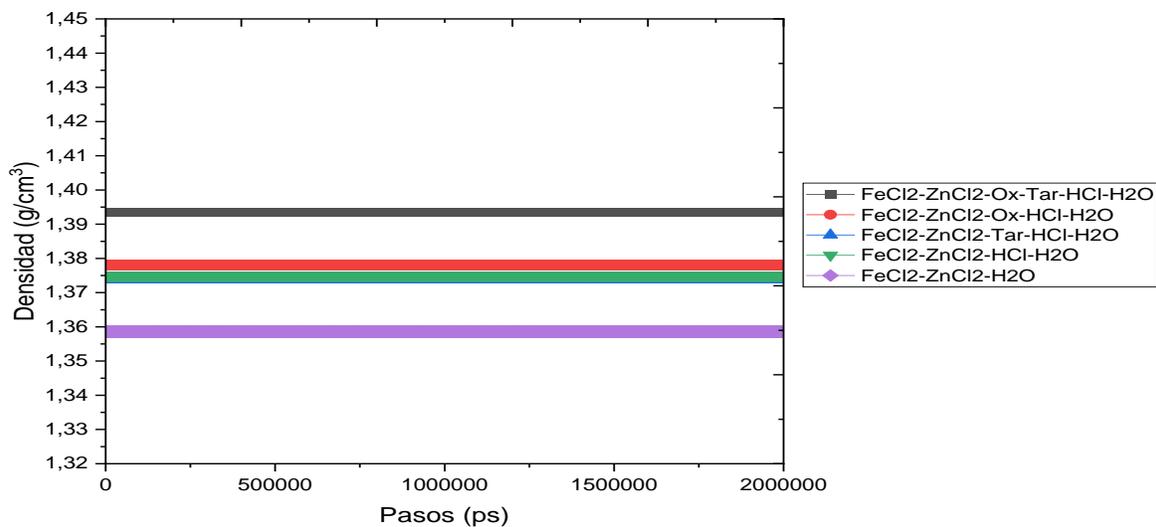
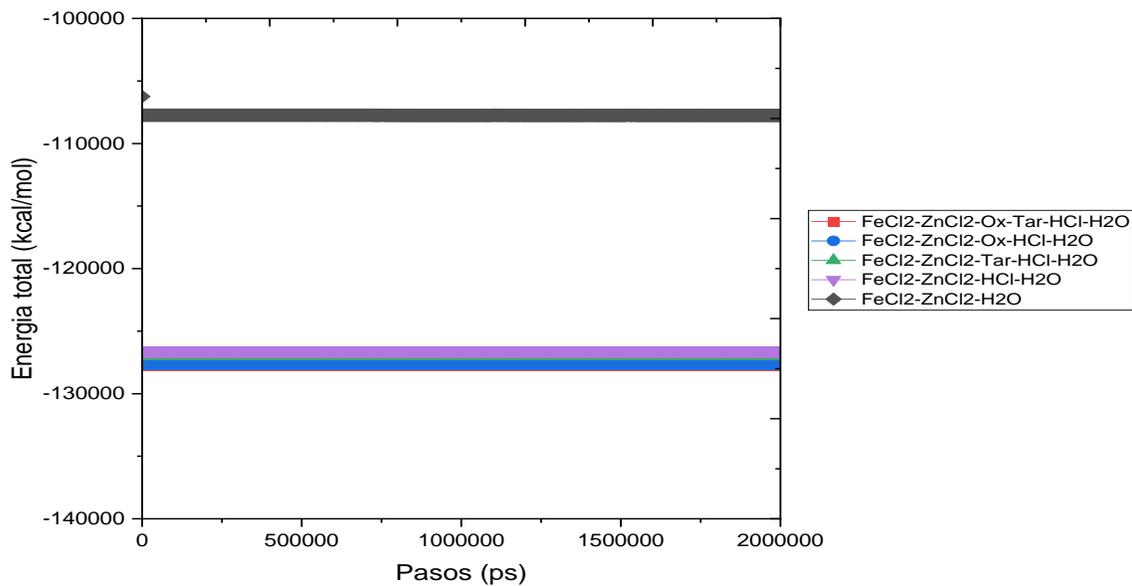
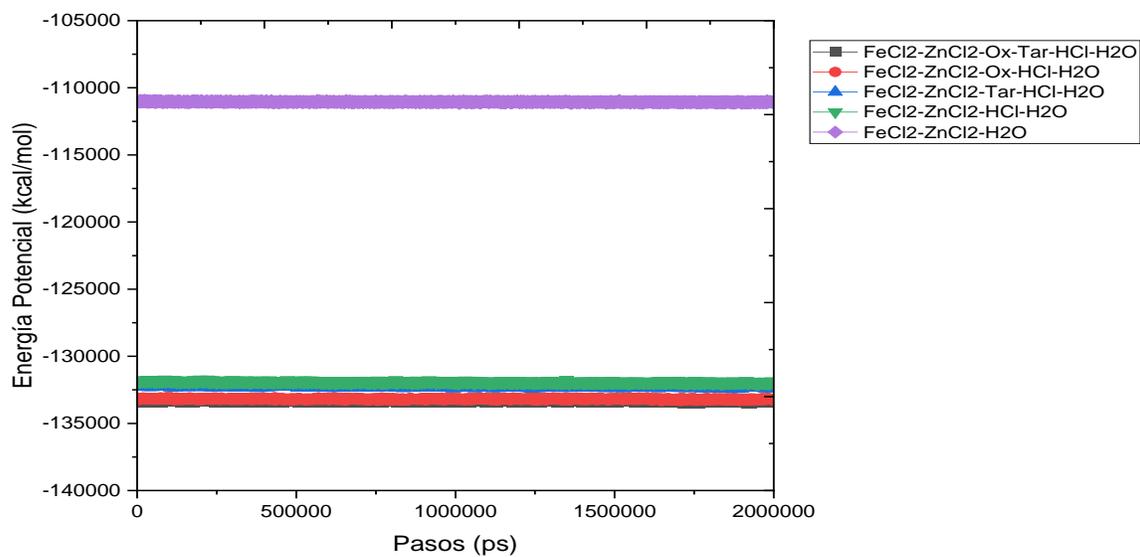
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) de las especies con Fe y Zn

Figura 40 Densidad durante la MD de los sistemas con Fe y Zn

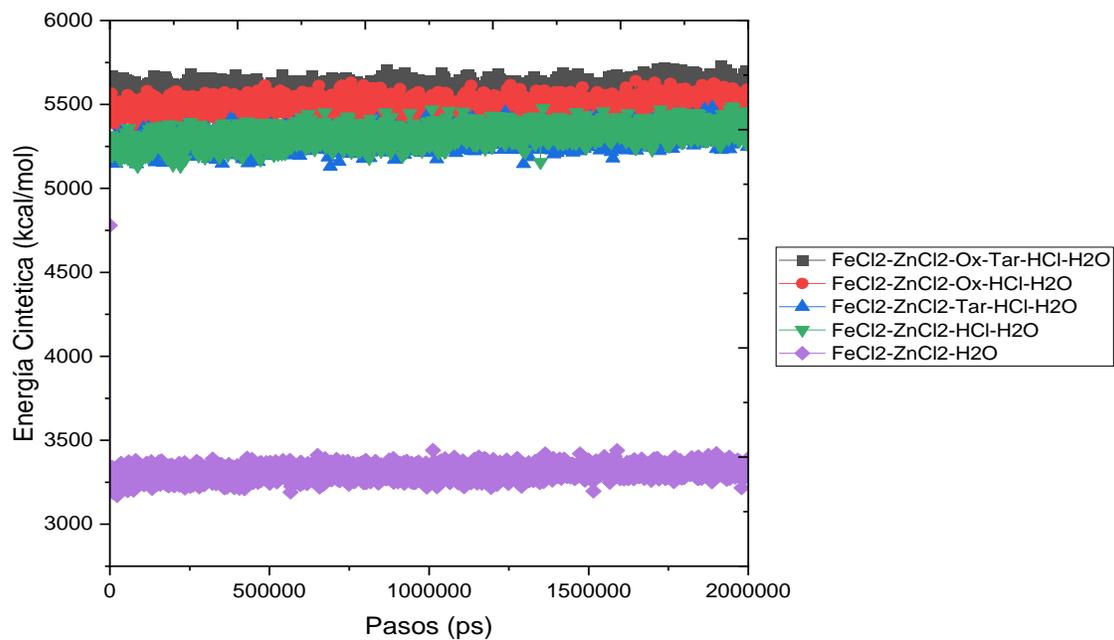
## Energía Total (kcal/mol) de las especies con Fe y Zn

**Figura 41** Energía total durante la MD de los sistemas con Fe y Zn

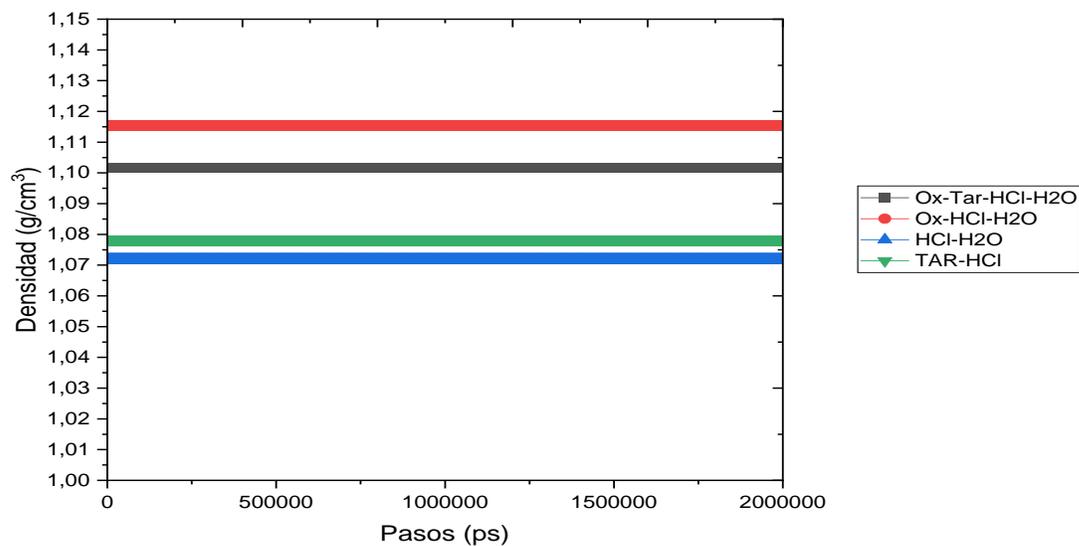
## Energía Potencial (kcal/mol) de las especies con Fe y Zn

**Figura 42** Energía potencial durante la MD de los sistemas con Fe y Zn

## Energía Cinética (kcal/mol) de las especies con Fe y Zn

**Figura 43** Energía cinética durante la MD de los sistemas con Fe y Zn

## 6.6.4 Especies Únicamente con AO, AT y HCl

Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de las especies con AO, AT y HCl

**Figura 44** Densidad durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl

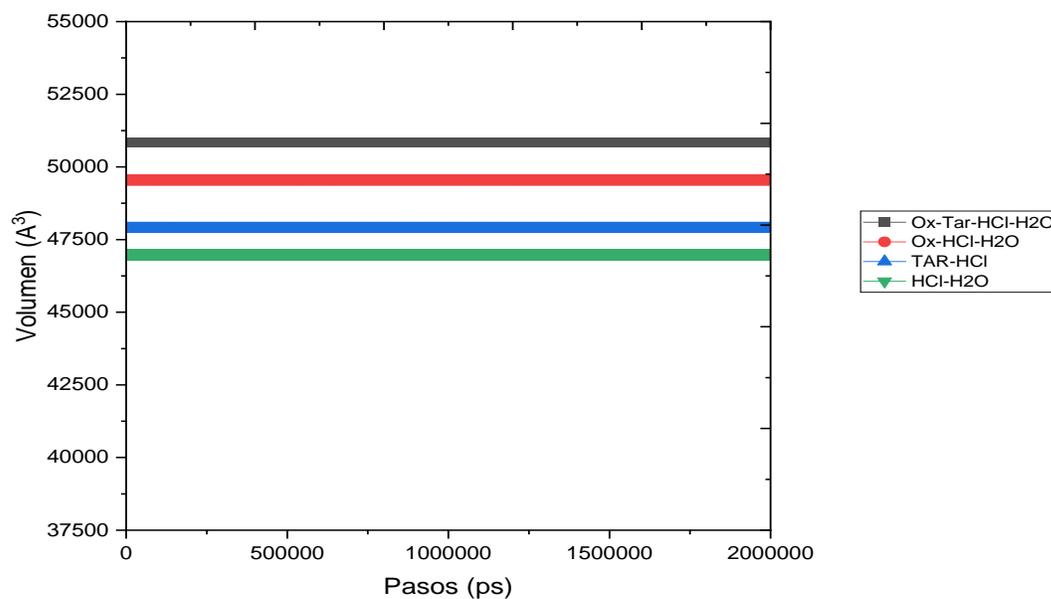
Volumen ( $\text{A}^3$ ) de las especies con AO, AT y HCl

Figura 45 Volumen durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl

## Energía Total (kcal/mol) de las especies con AO, AT y HCl

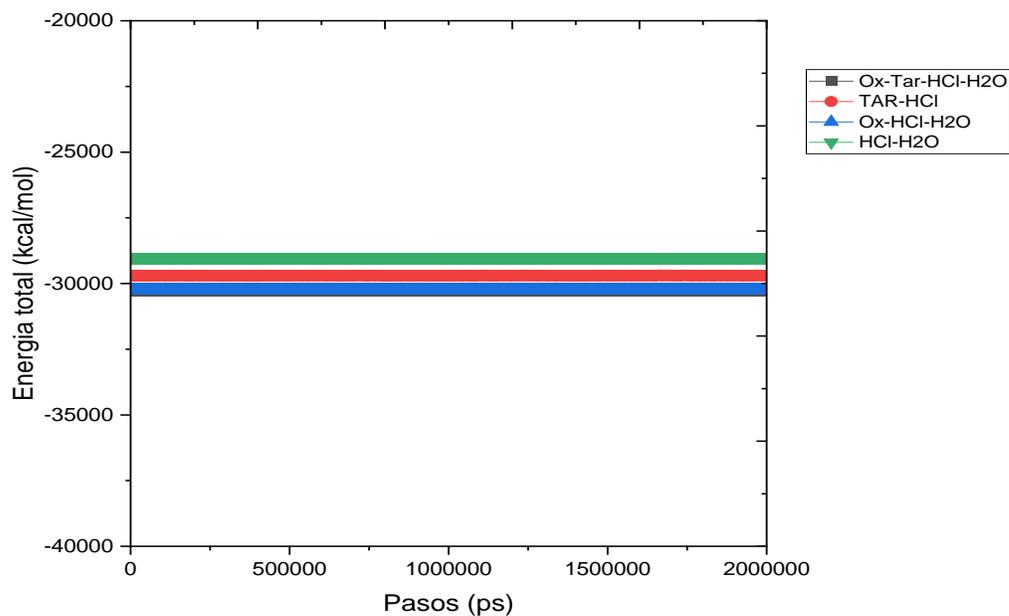
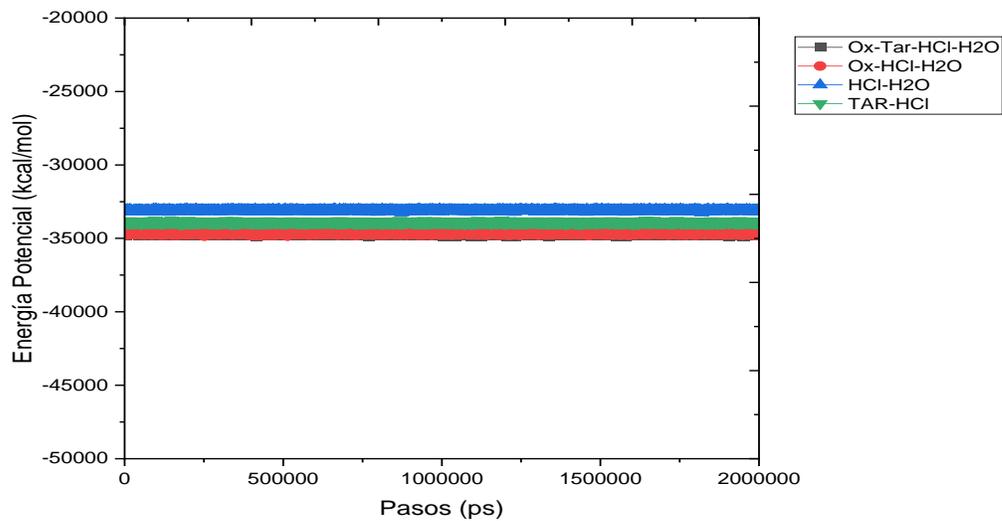


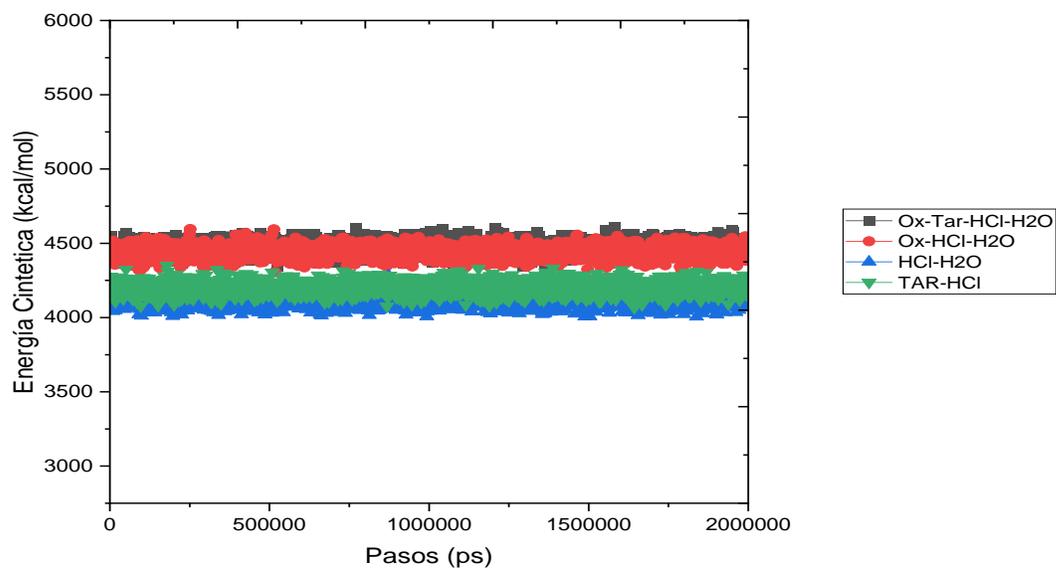
Figura 46 Energía total durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl

## Energía Potencial (kcal/mol) de las especies con AO, AT y HCl



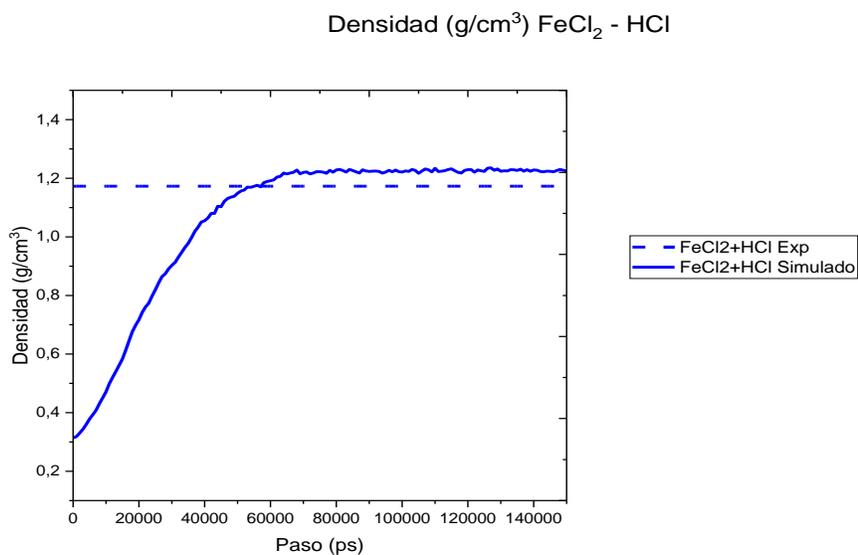
**Figura 47** Energía potencial durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl

## Energía Cinética (kcal/mol) de las especies con AO, AT y HCl

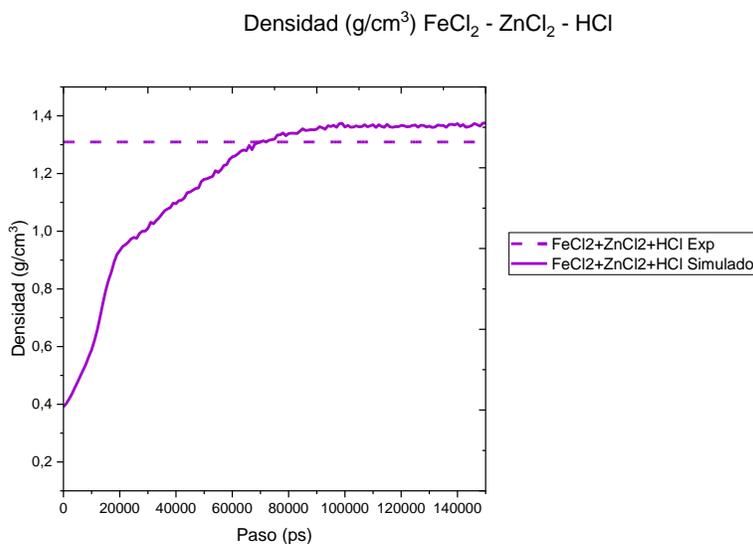
**Figura 48** Energía cinética durante la MD de los sistemas con AO, AT y HCl

## 6.7.ANEXO 7: Gráficos de densidad experimental y simulada

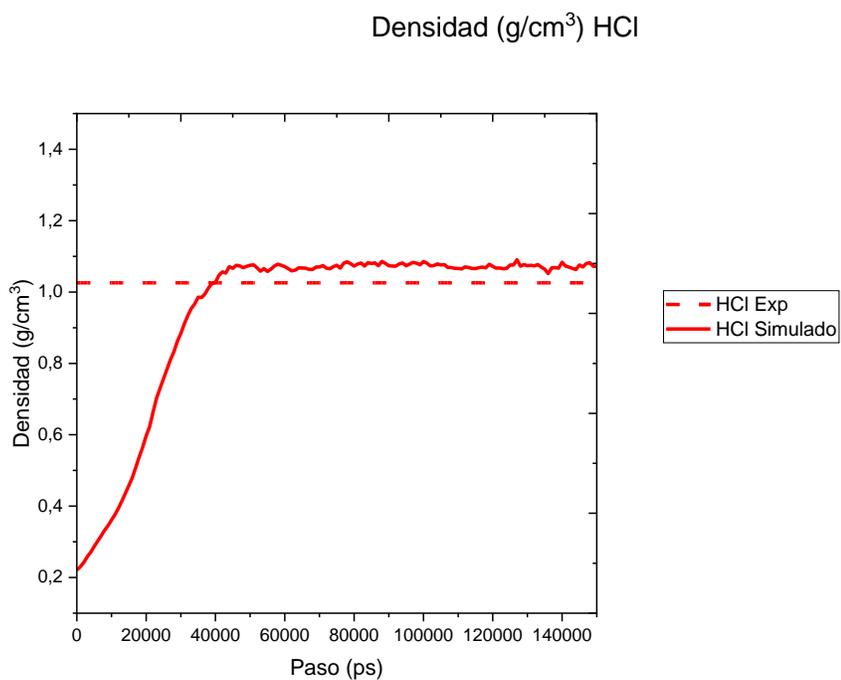
En las siguientes tablas se presenta las densidades generadas por las simulaciones en los ensambles NPT y las especies que son factibles de medir experimentalmente



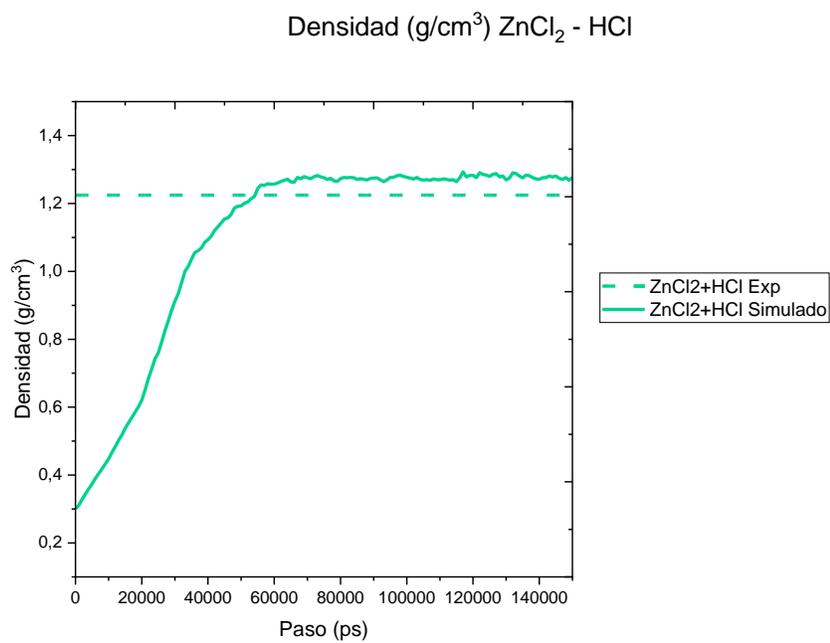
**Figura 49** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema  $\text{FeCl}_2$ -HCl



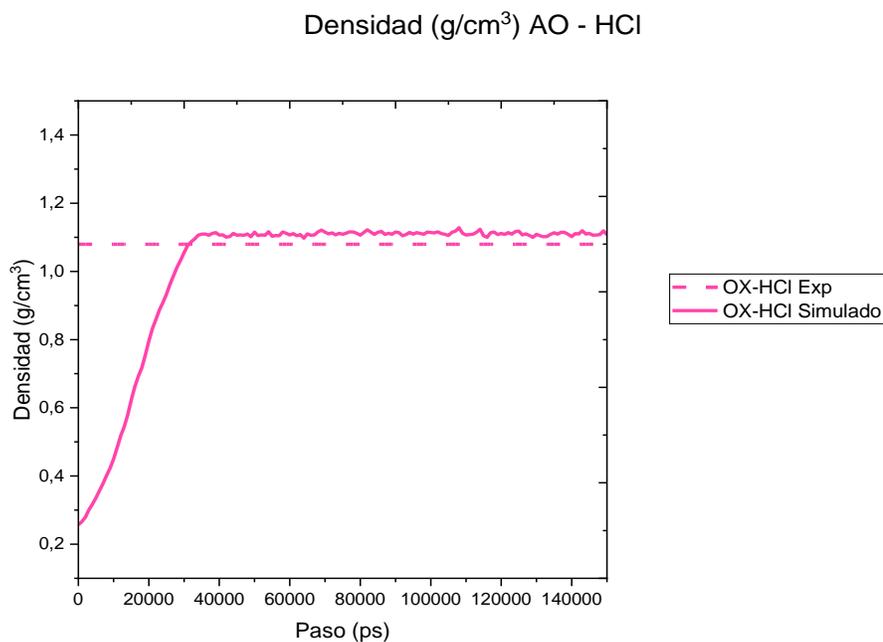
**Figura 50** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema  $\text{FeCl}_2$ - $\text{ZnCl}_2$ -HCl



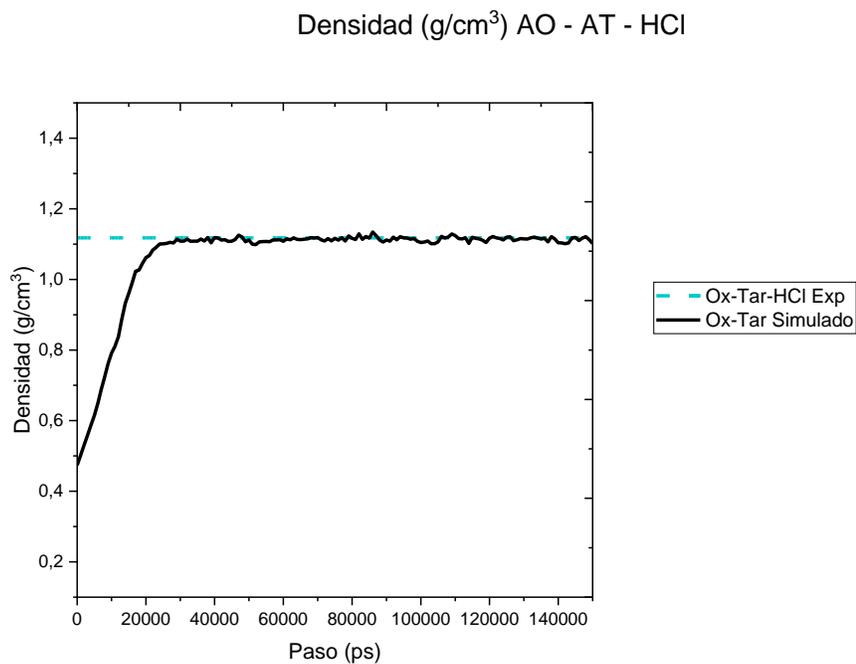
**Figura 51** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema HCl



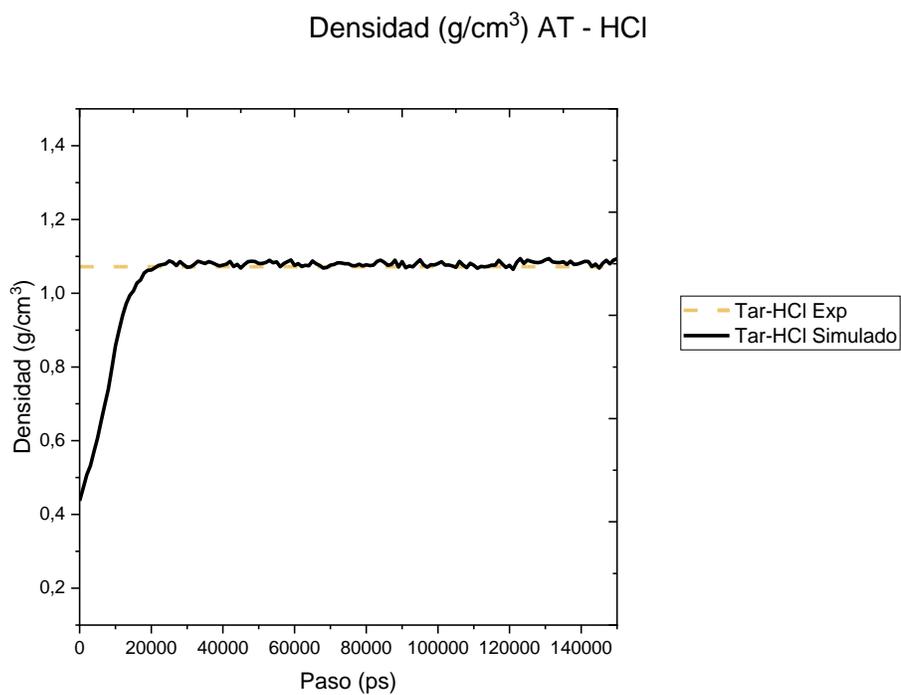
**Figura 52** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema  $\text{ZnCl}_2$ -HCl



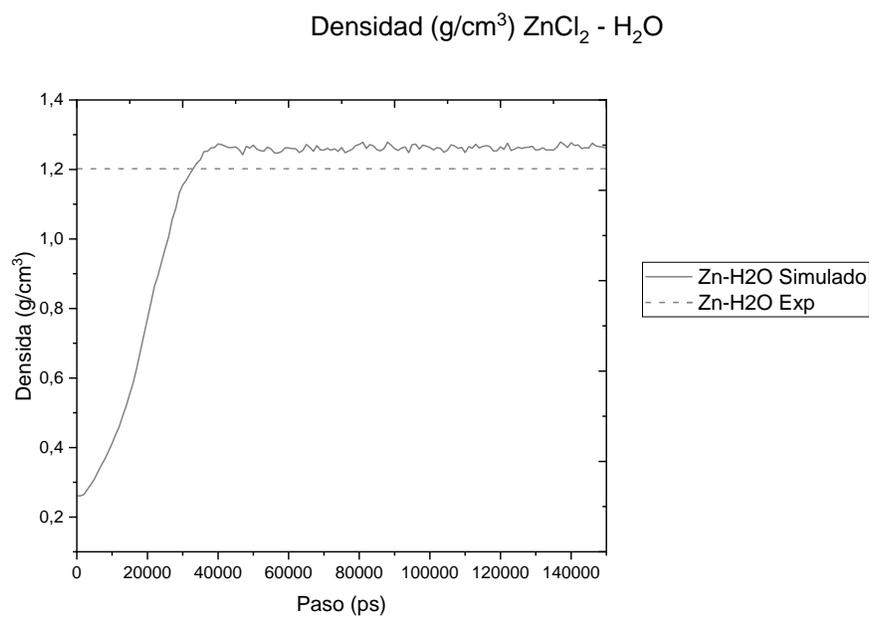
**Figura 53** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema AO-HCl



**Figura 54** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema AO-AT-HCl



**Figura 55** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema AT-HCl



**Figura 56** Densidad Experimental y Simulada con MD del Sistema  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$



## 7. Bibliografía

- Abdulkarim, B. I., Abu-Hassan, M. A., Ibrahim, R. R. K., Zaini, M. A. A., Ali, A. M., Hussein, A. S., Su, S. M., & Halim, M. I. M. (2017). *Characterisation of Galvanic Sludge from Hot Dip Galvanising Process for Metal Surface Treatment*. <https://doi.org/10.9790/1813-0610023740>
- Adham, K. (2006). *ENERGY CONSUMPTION FOR IRON CHLORIDE PYROHYDROLYSIS: A COMPARISON BETWEEN FLUIDIZED BEDS AND SPRAY ROASTERS*. <https://www.researchgate.net/publication/346006016>
- Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1957). Phase transition for a hard sphere system. In *The Journal of Chemical Physics* (Vol. 27, Issue 5, pp. 1208–1209). <https://doi.org/10.1063/1.1743957>
- American Galvanizers Association. (2008). *Sustainable Development and Hot-Dip Galvanizing*. [www.galvanizeit.org](http://www.galvanizeit.org)
- American Galvanizers Association. (2015). *Galvanizado en Caliente para Protección Contra la Corrosión*.
- Andersen, H. C. (1982). *Rattle: A “Velocity” Version of the Shake Algorithm for Molecular Dynamics Calculations*.
- ANDI. (2013). *Guía práctica de galvanizado por inmersión en caliente*. 64. <http://www.galvanizadocolombia.com/index.php/publicaciones?task=document.viewdoc&id=6>
- Arguillarena, A., Margallo, M., & Urtiaga, A. (2021). Carbon footprint of the hot-dip galvanisation process using a life cycle assessment approach. *Cleaner Engineering and Technology*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100041>
- Arguillarena, A., Margallo, M., Urtiaga, A., & Irabien, A. (2021). Life-cycle assessment as a tool to evaluate the environmental impact of hot-dip galvanisation. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125676. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125676>
- Bascone, D., Cipollina, A., Morreale, M., Randazzo, S., Santoro, F., & Micale, G. (2016). Simulation of a regeneration plant for spent pickling solutions via spray roasting. *Desalination and Water Treatment*, 57(48–49), 23405–23419. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1137146>
- Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The Missing Term in Effective Pair Potentialst. In *J. Phys. Chem* (Vol. 91).
- Bermeo Garay, M. (2017). *Neutralización: Aplicado a Aguas Residuales*. [http://142.93.18.15:8080/jspui/bitstream/123456789/69/1/COMPLETO\\_neutralizacion-mod.pdf](http://142.93.18.15:8080/jspui/bitstream/123456789/69/1/COMPLETO_neutralizacion-mod.pdf)

- Burckhard, S. R., Schwab, A. P., & Banks, M. K. (1995). The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 41(2–3), 135–145. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00104-O](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00104-O)
- Campano, B. R. (2012). *The Kleingarn Regenerated Spent Acid at Increasing Ferrous ( Fe + 2 ) and Ferric ( Fe + 3 ) Chloride Content*. 1–18.
- Cárcamo, U. (2012). *El Origen Fenomenológico de la Teoría Ergódica*.
- Carrasco, V. (2012). *Estudio Computacional de los Mecanismos Estructurales Involucrados en las Transformaciones de Fase en Fluidos*.
- Carrillo-Abad, J., García-Gabaldón, M., Ortega, E., & Pérez-Herranz, V. (2012). Recovery of zinc from spent pickling solutions using an electrochemical reactor in presence and absence of an anion-exchange membrane: Galvanostatic operation. *Separation and Purification Technology*, 98, 366–374. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.08.006>
- Chapin, E., & Bell, J. (1931). *THE SOLUBILITY OF OXALIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS OF HYDROCHLORIC ACID*.
- Clementi, E., Corongiu, G., Jönsson, B., & Romano, S. (1980). Monte Carlo simulations of water clusters around Zn<sup>++</sup> and a linear Zn<sup>++</sup>·CO<sub>2</sub> complex. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 260–263. <https://doi.org/10.1063/1.438886>
- Csicsovszki, G., Kékesi, T., & Török, T. I. (2005). Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy*, 77(1–2), 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.020>
- Culcasi, A., Gueccia, R., Randazzo, S., Cipollina, A., & Micale, G. (2019). Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process from pickling solution. *Journal of Cleaner Production*, 236. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117623>
- Cunha, T. N. D., Trindade, D. G., Canesin, M. M., Effting, L., de Moura, A. A., Moisés, M. P., Costa Junior, I. L., & Bail, A. (2021). Reuse of Waste Pickling Acid for the Production of Hydrochloric Acid Solution, Iron(II) Chloride and Magnetic Iron Oxide: An Eco-Friendly Process. *Waste and Biomass Valorization*, 12(3), 1517–1528. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01079-1>
- Curtiss, L. A., Woods Halley, J., Hautman, J., & Rahman, A. (1986). Nonadditivity of ab initio pair potentials for molecular dynamics of multivalent transition metal ions in water. *The Journal of Chemical Physics*, 86(4), 2319–2327. <https://doi.org/10.1063/1.452130>
- Devi, A., Singhal, A., Gupta, R., & Panzade, P. (2014). A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(8), 1515–1527. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0726-7>

- DNV GL. (2015). *Assessment of Global Cost of Corrosion*.  
<http://impact.nace.org/documents/appendix-a.pdf>
- Finlayson, B. A., Finlayson, B. A., & Engineering, C. (2016). *Ullmann ' s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. October. <https://doi.org/10.1002/14356007.b01>
- Flett, D. S. (2005). Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10), 2426–2438.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.11.037>
- Guardia, E., & Padrd, J. A. (1990a). MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF FERROUS AND FERRk IONS IN WATER. In *Chemical Physics* (Vol. 144).
- Guardia, E., & Padrd, J. A. (1990b). MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF FERROUS AND FERRk IONS IN WATER. In *Chemical Physics* (Vol. 144).
- Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., & Micale, G. (2020). Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives. In *Membranes* (Vol. 10, Issue 7, pp. 1–93). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/membranes10070146>
- Gylien, O., & Salkauskas, M. (1998). Precipitation of metal ions by organic acids as a mean for metal recovery and decontamination of wastewater. In *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (Vol. 229, Issue 2).
- Gyliene, O., Juskenas, R., & Salkauskas, M. (1997). The Use of Organic Acids as Precipitants for Metal Recovery from Galvanic Solutions \*. In *111È115 J. Chem. T ech. Biotechnol* (Vol. 70).
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). SOFTWARE Open Access Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. In *Journal of Cheminformatics* (Vol. 4). <http://www.jcheminf.com/content/4/1/17>
- Haris, N. I. N., Sobri, S., Yusof, Y. A., & Kassim, N. K. (2021). An overview of molecular dynamic simulation for corrosion inhibition of ferrous metals. In *Metals* (Vol. 11, Issue 1, pp. 1–22). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/met11010046>
- Hernández-Betancur, J. D. (2018). *Detección de los puntos críticos del proceso de galvanizado por inmersión en caliente: un enfoque hacia la sostenibilidad y el desarrollo sostenible*. May, 169. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19244.56960>
- Hockney, R. W., & Eastwood, J. W. (1988). *Computer Simulation Using Particles*.
- Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. In *PHYSICAL REVIEW A* (Vol. 31).

- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- Idrissi, A., Sokotic', F., & Turrell, G. (1996). LIQUIDS Molecular dynamics simulation of HCl in liquid CCl<sub>4</sub>. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 70).
- IHOBE. (2000). *LIBRO BLANCO PARA MINIMIZACION DE RESIDUOS Y EMISIONES GALVANIZADO EN CALIENTE* (D. D. O. D. T. V. Y. M. AMBIENTE, Ed.; 1st ed.). IHOBE.
- IZA. (2014). *Zinc in the Environment understanding the science*.
- IZA. (2017). *A Sustainable Material Essential for Modern Life*. <http://mrdata>.
- Jensen, K. P., & Jorgensen, W. L. (2006). Halide, ammonium, and alkali metal ion parameters for modeling aqueous solutions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(6), 1499–1509. <https://doi.org/10.1021/ct600252r>
- Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., & Tirado-Rives, J. (1996). *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*.
- Karkoszka, T. (2017). *Environmental Assessment of the Hot-Dip*. 56, 188–190.
- Kneifelt, C. L., Newton, M. D., & Friedman, H. L. (1994). LIQUIDS SIMULATION OF SOLVENT ISOTOPE EFFECTS ON AQUEOUS FERROUS AND FERRIC IONS. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 60).
- Koch, G. (2017). Cost of corrosion. In *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00001-2>
- Kusaka, I., Wang, Z. G., & Seinfeld, J. H. (1998). Binary nucleation of sulfuric acid-water: Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*, 108(16), 6829–6848. <https://doi.org/10.1063/1.476097>
- Kuskova, Y. v, Kuskov, V. B., Kuskova, Y. V., & Kuskov, B. (1991). Development of technology for the production of natural red iron oxide pigments. In *Journal of the Polish Mineral Engineering Society 1) Assistant Lecturer* (Vol. 21). <https://www.researchgate.net/publication/319077590>
- Laaksonen, A., & Westlund, P. O. (1991). A molecular dynamics simulation of hcl a study of the vibrational dephasing mechanism. *Molecular Physics*, 73(3), 663–683. <https://doi.org/10.1080/00268979100101451>
- Lawrence, M. E. (1996). *Chloride Pyrohydrolysis Lixiviant Regeneration and Metal Separation*.

- Lee, K. R., Kim, J., & Jang, J. G. (2017). Recovery of zinc in spent pickling solution with oxalic acid. *Korean Chemical Engineering Research*, 55(6), 785–790. <https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.6.785>
- Levesque, D., Weis, J. J., & Oxtoby, D. W. (1983). A molecular dynamics simulation of rotational and vibrational relaxation in liquid HCl. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2), 917–925. <https://doi.org/10.1063/1.445868>
- Levine, B. G., Stone, J. E., & Kohlmeyer, A. (2011). Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units-Radial distribution function histogramming. *Journal of Computational Physics*, 230(9), 3556–3569. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2011.01.048>
- Levitt, M., & Lifson, S. (1969). Refinement of Protein Conformations using a Macromolecular Energy Minimization Procedure. In *J. Mol. Biol* (Vol. 46).
- Levitt, M., & Warshel, A. (1975). Computer simulation of protein folding. *Nature*, 253(5494), 694–698. <https://doi.org/10.1038/253694a0>
- Li, P., Roberts, B. P., Chakravorty, D. K., & Merz, K. M. (2013). Rational design of particle mesh ewald compatible lennard-jones parameters for +2 metal cations in explicit solvent. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(6), 2733–2748. <https://doi.org/10.1021/ct400146w>
- Liu, S., Yang, H., Yang, Y., Guo, Y., & Qi, Y. (2017). Novel coprecipitation–oxidation method for recovering iron from steel waste pickling liquor. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 11(1). <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0902-1>
- Mansur, M. B., Rocha, S. D. F., Magalhães, F. S., & Benedetto, J. dos S. (2008). Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 669–678. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.019>
- Marder, A. R. (2000). The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*, 45(3), 191–271. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
- Mark, P., & Nilsson, L. (2001). Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(43), 9954–9960. <https://doi.org/10.1021/jp003020w>
- Martinez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
- McDONALD, I. R. (2002). NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures. *Molecular Physics*, 100(1), 95–105. <https://doi.org/10.1080/00268970110088947>

- Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., & Teller, A. (1952). Equation of State Calculation by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6).
- Mohammed, A. M., Loeffler, H. H., Inada, Y., Tanada, K. I., & Funahashi, S. (2005). Quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamic simulation of zinc(II) ion in water. *Journal of Molecular Liquids*, 119(1–3), 55–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.10.008>
- Morgan, B., & Lahav, O. (2007). The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution - basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68(11), 2080–2084.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.015>
- Mouċca, F., Lísal, M., & Smith, W. R. (2012). Molecular simulation of aqueous electrolyte solubility. 3. alkali-halide salts and their mixtures in water and in hydrochloric acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(18), 5468–5478.  
<https://doi.org/10.1021/jp301447z>
- Naznin, M., Choi, J., Shin, W. S., & Choi, J. (2017a). Removal of metal ions from electrochemical decontamination solution using organic acids. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 52(18), 2886–2896.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1375955>
- Naznin, M., Choi, J., Shin, W. S., & Choi, J. (2017b). Removal of metal ions from electrochemical decontamination solution using organic acids. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 52(18), 2886–2896.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1375955>
- Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 511–519.  
<https://doi.org/10.1063/1.447334>
- Ocampo, L., Gallego, D. de J., Carvajal, E., Arroyave, D., Suárez, P., & Díaz, S. (2020). METÁLICOS EN EL SUR DEL VALLE DE ABURRA Casos de estudio : Galvanizado en caliente y Cobreado. *RED UNAL MED PARA LA SOSTENIBILIDAD AMBIENTAL*.
- Pacheco-Blas, M. del A., & Vicente, L. (2019). Molecular dynamics simulation of removal of heavy metals with sodium dodecyl sulfate micelle in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123613>
- Padr6, J. A., & Guardia, E. (1996). LIQUIDS MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF HCl IN LIQUID Ar. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 70).
- Pathak, A., Roy, A., & Manna, M. (2016). Recovery of zinc from industrial waste pickling liquor. *Hydrometallurgy*, 163, 161–166.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.006>

- Pietrucci, F., Boero, M., & Andreoni, W. (2021). How natural materials remove heavy metals from water: mechanistic insights from molecular dynamics simulations. *Chemical Science*, 12(8), 2979–2985. <https://doi.org/10.1039/d0sc06204a>
- Rache, J., & Suarez, M. (2014). *INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA: FOTONES Y FONONES*. <http://fronterasdelconocimiento.com/w3/?p=2253>
- Randazzo, S., Caruso, V., Ciavardelli, D., Micale, G., & Morreale, M. (2019). Recovery of zinc from spent pickling solutions by liquid–liquid extraction using tbp. *Desalination and Water Treatment*, 157, 110–117. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24111>
- Regel-Rosocka, M. (2010). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.043>
- Regel-Rosocka, M., Cieszynska, A., & Wisniewski, M. (2007). Methods of regeneration of spent pickling solutions from steel treatment plants. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(2), 42–45. <https://doi.org/10.2478/v10026-007-0023-x>
- Remsungnen, T., & Rode, B. M. (2004). Molecular dynamics simulation of the hydration of transition metal ions: The role of non-additive effects in the hydration shells of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions. *Chemical Physics Letters*, 385(5–6), 491–497. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.016>
- Rossi, B., Marquart, S., & Rossi, G. (2017). Comparative life cycle cost assessment of painted and hot-dip galvanized bridges. *Journal of Environmental Management*, 197, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.022>
- Ryckaert, J.-P., Ciccotti, G., & Berendsen, H. J. C. (1977). Numerical integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes. In *JOURNAL OF COMPUTATIONAL PHYSICS* (Vol. 23).
- Salehi, H. S., Ramdin, M., Moulton, O. A., & Vlugt, T. J. H. (2019). Computing solubility parameters of deep eutectic solvents from Molecular Dynamics simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 497, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.05.022>
- Sambasivarao, S. v., & Acevedo, O. (2009). Development of OPLS-AA force field parameters for 68 unique ionic liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4), 1038–1050. <https://doi.org/10.1021/ct900009a>
- Sastri, V. S., Pickling, A., Wells, A. O., Industry, M., Packaging, P. E., & Display, P. (2010). *Sastri2010*. 2990–3000.
- Serna, J., Díaz Martínez, E. N., Narváez Rincón, P. C., Camargo, M., Gálvez, D., & Orjuela, Á. (2016). Multi-criteria decision analysis for the selection of sustainable chemical process routes during early design stages. *Chemical Engineering Research and Design*, 113, 28–49. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.07.001>

- SOPRIN. (2014). *Safety Data Sheet Multiacid*.
- SOPRIN. (2016). *HYDROCHLORIC ACID REGENERATION UNIT WITH MULTIACID HYDROCHLORIC ACID REGENERATION UNIT WITH MULTIACID* :
- Tang, J., Pei, Y., Hu, Q., Pei, D., & Xu, J. (2016). The Recycling of Ferric Salt in Steel Pickling Liquors: Preparation of Nano-sized Iron Oxide. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 778–784. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.071>
- Tripathi, A. (2020). Extraction of Heavy Metals from CETP Sludge using Low Molecular Weight Organic Acids-a Batch Study. In *IJESC*. <http://ijesc.org/>
- Tuñón, I. (2010). *TEMA 1. Termodinámica Estadística: Fundamentos y Sistemas de Partículas Independientes. Parte I: Fundamentos 1. Introducción a la Termodinámica Estadística 2. Estados de un Sistema. Relación entre las Propiedades Macroscópicas*.
- Verlet, L. (1967). Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 169(1).
- Verma, A., Kore, R., Corbin, D. R., & Shiflett, M. B. (2019). Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(34), 15381–15393. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02598>
- Walco S.A. (1997). *Todo Sobre los Quelatos*.
- Wan, G., Lv, F., Yang, Y., & Wang, X. (2016). *Synthesis of Iron Oxide Yellow from Spent Pickling Solutions*. <https://doi.org/10.1051/06091>
- World Steel Association. (2020). World Steel in Figures. *World Steel Association*, 30 April, 1–8. <http://www.worldsteel.org/wsif.php>
- World Steel Association. (2021). *2021-World-Steel-in-Figures*.
- Xu, Y. (2008). Heavy Metal Complexes Wastewater Treatment with Chelation Precipitation. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*.
- Yellishetty, M., Ranjith, P. G., & Tharumarajah, A. (2010). Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1084–1094. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.03.003>
- Zhang, W., Lu, B., Tang, H., Zhao, J., & Cai, Q. (2015). Reclamation of acid pickling waste: A facile route for preparation of single-phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, 401–404. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.01.037>