

Validación estadística para un modelo experimental de extracción de cobre desde calcosina

Statistical validation for an experimental model of copper extraction from chalcocite



<http://opn.to/a/8s79s>

Manuel Saldaña ^{1*}, Norman Toro ², Jonathan Castillo ³, Rossana Sepúlveda ³,
Edelmira Gálvez ²

RESUMEN: Se estudiaron los efectos de ácido sulfúrico, concentración de cloro y tiempo en la extracción de cobre desde minerales sulfurados (calcosina), considerando la metodología de optimización de superficie y el ajuste de un modelo cuadrático para la representación del diseño experimental. Los datos experimentales se ajustaron mediante análisis de regresión múltiple a una ecuación cuadrática y se analizaron estadísticamente. Se desarrolló un modelo para predecir la extracción de cobre del mineral Cu_2S con las variables concentración de cloro y tiempo, las únicas variables estadísticamente significativas que contribuyen a explicar la variabilidad del modelo bajo el conjunto de parámetros considerados en la muestra.

Palabras clave: Extracción de cobre, minerales sulfurados, diseño de experimentos, validación estadística, modelo predictivo.

ABSTRACT: The effects of sulfuric acid, chlorine concentration and time in the extraction of copper from sulphured minerals (chalcocite) were studied, considering the methodology of surface optimization and the adjustment of a quadratic model for the representation of the experimental design. The experimental data were adjusted by multiple regression analysis to a quadratic equation and analyzed statistically. A model was developed to predict the copper extraction of the Cu_2S mineral with the variables chlorine concentration and time, the only statistically significant variables that contribute to explain the variability of the model under the set of parameters considered in the sample.

Keywords: Copper extraction, sulfur minerals, design of experiments, statistical validation, predictive model.

INTRODUCCIÓN

Chile es el principal exportador de cobre en el mundo ([CM, 2018](#)) y además es el país con las mayores reservas de cobre ([SERNAGEOMIN, 2017](#)). Sin embargo, se observa una clara necesidad como país de generar nuevas iniciativas y/o tecnologías que permitan detener este estancamiento en el crecimiento de la industria. Dentro de los factores principales que afectan el impulso en la minería del país se

encuentran por ejemplo, la disminución en las leyes a medida que se trabaja más abajo en los yacimientos, aumento en los costos de tratamientos para nuevos minerales a tratar (sulfuros secundarios y primarios) y envejecimiento de los yacimientos ([CESCO, 2013](#)). Además, se debe destacar que en los últimos años los problemas de contaminación ambiental han repercutido en un descontento y movilizaciones sociales

Recibido: 24/04/2018

Aprobado en su forma original: 16/04/2019

¹Departamento de Ingeniería Industrial. Universidad Católica del Norte. Antofagasta, Chile.

²Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Minas. Universidad Católica del Norte 1. 1270709. Antofagasta, Chile.

³Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Copayapu 485, Copiapó, Chile

*Autor para correspondencia: Manuel Saldaña. E-mail: msp018@alumnos.ucn.cl

Actualmente Chile cuenta con aproximadamente 7.000 depósitos mineros, considerando la pequeña, mediana y gran minería. En donde un 55% de los mismos son de Cobre ([SERNAGEOMIN, 2017](#)). En el pasado, en Chile se trabajó mayoritariamente por la vía hidrometalúrgica para el tratamiento de minerales oxidados de cobre, sin embargo, en la gran minería del cobre son cada vez más escasos los minerales oxidados, en donde se proyecta que los mismos pasaran de aproximadamente un 30% en la actualidad a un 12% en el 2027 ([COCHILCO, 2017](#)).

Los minerales sulfurados corresponden a un 69% de la producción de cobre de Chile ([CNP, 2017](#)). Estos son tratados principalmente por procesos de flotación y pirometalurgia, sin embargo, este tipo de procesos generan grandes pasivos ambientales como lo son tranques de relave para procesos de concentración de minerales y para las plantas de fundición, las emisiones de anhídrido sulfuroso (SO₂), el cual junto con NO_x y CO₂ pueden llegar a producir grandes problemas como lluvia ácida y aumento en la contaminación local (OMS, 2004).

La mayor parte de los minerales de cobre en el planeta corresponden a minerales sulfurados y en menor medida a minerales oxidados ([Toro, 2014](#)). Dentro de los sulfuros secundarios la calcosina es el mineral más abundante ([Niu et al., 2015](#)) y presenta formas de tratamiento relativamente sencillas respecto a los demás sulfuros ([Miki et al., 2011](#)). En Chile en los últimos años se ha trabajado en la gran industria minera en procesos de lixiviación en medios clorurados para sulfuros secundarios con el uso de agua de mar

Al trabajar en medios clorurados, la disolución oxidativa de la calcosina ocurre en dos etapas. En donde la primera es más rápida y la segunda se puede llegar a acelerar con el uso de temperatura ([Niu et al., 2015](#)). Esto es una problemática, debido a que los largos tiempos de lixiviación que implican largas esperas en los flujos de caja en las empresas y la alternativa de adicionar temperatura no es viable para procesos convencionales.

En la presente investigación se plantea la realización de un modelo teórico que valide el diseño experimental de extracción de cobre desde

minerales sulfurados. La generación de este tipo de modelos ayuda a investigar los efectos de las variables o factores de entrada sobre una o mas variables de salida mediante cambios intencionales, los que son utilizados para identificar las condiciones del proceso y los componentes del mismo que afectan el comportamiento de extracción, de manera de identificar la configuración de factores que optimiza los resultados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Calcosina

Para la presente investigación se utilizó un mineral de calcosina que fue recolectado de Mina Atómica ubicada en la ciudad de Antofagasta el año 2014. Este mineral tiene una composición química de 79,83% de Cu, 8,49% de Fe y 11,68% de S.

Aditivos

El ácido sulfúrico utilizado para las pruebas de lixiviación es de grado P.A, marca Merck, pureza 95-97%, densidad 1,84 kg/L y peso molecular de 98,08 g/mol. El cloruro utilizado se obtiene de cloruro de sodio MERK.

Pruebas de Lixiviación

Todas las pruebas fueron realizadas en reactores de vidrio de bajo de tamaño, con el uso de un agitador magnético de 5 posiciones (modelo IKA ROS).

Diseño Experimental

El efecto de las variables independientes en la extracción de Cu fueron estudiadas mediante la metodología de optimización de superficie de respuesta ([Dean et al., 2017](#)); ([Bezerra et al., 2008](#)) El diseño de la Cara Central Compuesta (CCF) y un modelo cuadrático se aplicaron al diseño experimental para la extracción de Cu.

La metodología utilizada consistió en experimentos de lixiviación de un sulfuro de cobre, llevándose a cabo 27 pruebas experimentales, estudiando los efectos de la concentración de H₂SO₄, la concentración de cloro y tiempo en la variable dependiente. Para el modelamiento y diseño experimental, se utilizó el software Minitab 18, permitiendo investigar los efectos lineales, las interacciones y los efectos cuadráticos de las variables independientes en la

recuperación de cobre. Los datos experimentales se ajustaron mediante un análisis de regresión múltiple (Berger *et al.*, 2018) a un modelo cuadrático, considerando solo aquellos factores que ayudan a explicar la variabilidad del modelo y que posean una alta significancia estadística.

La forma general del modelo experimental viene dada por:

$$Y = (\text{constante}) + (\text{efectos lineales}) + (\text{efectos de interacción}) + (\text{efectos de curvatura})$$

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

Donde:

X_1 - Tiempo

X_2 - Cloruro

X_3 - Concentración H_2SO_4

b - coeficientes de las variables

Los rangos de valores de los parámetros mencionados anteriormente que se utilizaron para el diseño del modelo experimental se presentan en la [Tabla 1](#).

Tabla 1. Parámetros experimentales para el diseño central de la cara compuesta.

Variable	Low	Medium	High
Sulphuric acid (M)	0,5	1	2
Cl (g/L)	20	50	100
Time (h)	3	6	9

Los valores de las variables son codificados en el modelo. La siguiente ecuación es usada para transformar un valor real Z_i a un valor codificado X_i que este conforme al diseño experimental.

$$X_i = \frac{Z_i - \frac{Z_{high} + Z_{low}}{2}}{\frac{Z_{high} - Z_{low}}{2}}$$

Dónde: Z_{high} y Z_{low} son los valores más altos y más bajos de la variable, respectivamente (Montgomery, 2012).

Los estadísticos R^2 , p valores y C_p de Mallows, indican si el modelo obtenido es adecuado para describir la extracción de mineral bajo el dominio en cuestión. El coeficiente R^2 mide la proporción de variabilidad total de la variable dependiente respecto a su media que es explicada por el modelo de regresión, los valores p representan la significancia estadística, nos indica si hay una asociación estadísticamente significativa entre la variable de respuesta y el término. Finalmente, el C_p de Mallows es una medida de la precisión del

modelo y del sesgo en la estimación de los verdaderos parámetros de la regresión (Montgomery, 2012);(Walpole *et al.*, 2012)

RESULTADOS Y DISCUSION

Basado en la información obtenida del análisis de ANOVA, se tiene que no existe un efecto significativo de las interacciones {cloro, concentración de H_2SO_4 } y {tiempo, concentración de H_2SO_4 } ($p > 0,05$) en la extracción de cobre. Sin embargo, se tiene que solo la interacción {Tiempo, Cloro} si debe ser considerada en el modelo. Adicionalmente, se tiene que los efectos de curvatura de la variable cloro y concentración no contribuyen en una medida significativa a explicar la variabilidad del modelo. Por otro lado, se tiene que los efectos lineales de tiempo y concentración de cloro contribuyen a explicar el modelo experimental, tal como se muestra en la gráfica de contorno de la [Figura 1](#).

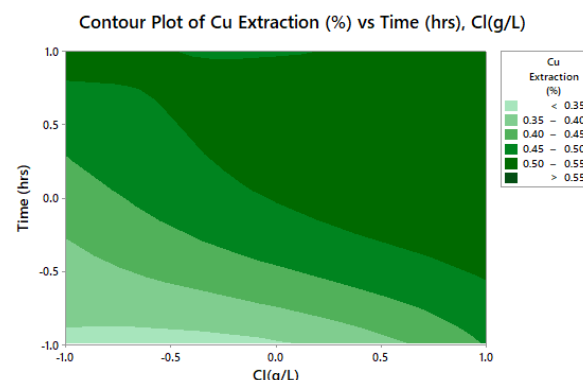


Figura 1. Gráfica de contorno de diseño experimental

Analizando las Figuras de los efectos principales de los parámetros lineales, las interacciones y los efectos cuadráticos, presentados en las [Figura 2](#), [3](#) y [4](#) respectivamente, queda en evidencia que los efectos lineales del tiempo y la concentración de cloro, los efectos de la interacción del tiempo y cloro, y el efecto de curvatura del tiempo tienen un efecto principal en el diseño experimental del modelo.

Después de eliminar los coeficientes no significativos, el modelo desarrollado para predecir la extracción de mineral sobre el rango de condiciones experimentales probadas se presenta a continuación.

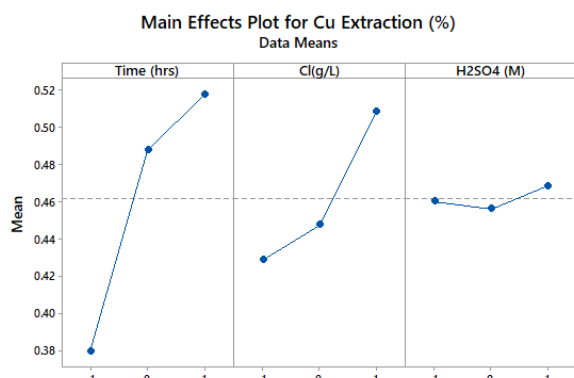


Figura 2. Gráfica de efectos lineales

$$\% \text{ Extraccion} = 0,4879 + 0,0694x_1 + 0,04x_2 - 0,0237x_1x_2 - 0,0393x_1^2$$

Donde x_1 , x_2 son variables codificadas que representan el tiempo y concentración de cloro respectivamente, indicando que la concentración

de H_2SO_4 no tiene un impacto significativo bajo el conjunto de condiciones del experimento.

El test ANOVA indica que el modelo cuadrático presentado es adecuado para representar la extracción de Cu bajo el rango de parámetros establecidos. No existe una falta de ajuste del modelo, y el valor de R^2 (0.7638) lo valida. El análisis ANOVA muestra que los factores indicados tienen un efecto en la extracción de cobre, debido a que $F_{\text{regresión}} (17.79) > F_{\text{Tabla}}, 95\% \text{ nivel de confianza } F_{5,21}(2.6847)$.

Adicionalmente, el valor p del modelo representado por la ecuación nos indica que el modelo es estadísticamente significativo.

Complementando el análisis mostrado anteriormente, se tiene que el estadístico Cp de Mallows indica que el modelo es relativamente

Tabla 2. Diseño experimental y datos experimentales para la optimización de la extracción de Cu desde calcosina.

Ex Nro.	Time (hrs)	Cl(g/L)	H2SO4 (M)	Cu Extraction (%)
1	3	50	0,5	31,63
2	6	20	0,5	38,75
3	6	100	1	54,88
4	9	20	1	53,25
5	9	50	1	53
6	3	20	1	32,25
7	9	20	0,5	52,25
8	3	50	1	33,38
9	3	100	1	44,75
10	9	100	0,5	55,63
11	6	20	1	35,75
12	6	50	1	49,5
13	9	20	2	50,63
14	9	50	2	43
15	3	50	2	38
16	6	50	2	53,13
17	9	100	2	51,5
18	3	100	0,5	44,88
19	6	50	0,5	48,13
20	3	20	2	33,25
21	9	50	0,5	53,13
22	6	20	2	52,75
23	3	20	0,5	37
24	3	100	2	46,19
25	9	100	1	53,88
26	6	100	0,5	53
27	6	100	2	53,25

preciso y no presenta sesgo en la estimación de los verdaderos coeficientes de la regresión.

En el gráfico de superficie de respuesta de la [Figura 5](#), se observa que la extracción de cobre aumenta con el tiempo y una alta concentración de Cl.

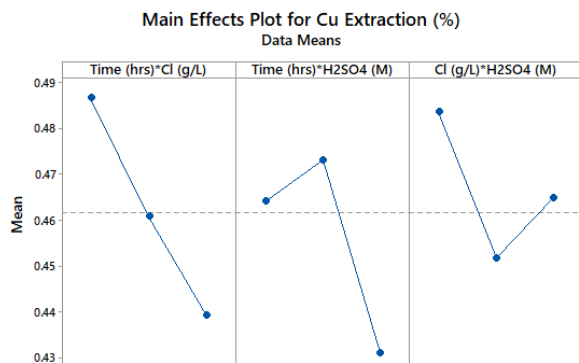


Figura 3. Gráfica de efectos de interacción

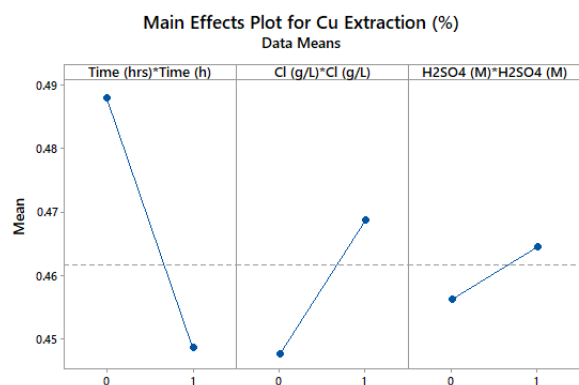


Figura 4. Gráfica de efectos cuadráticos

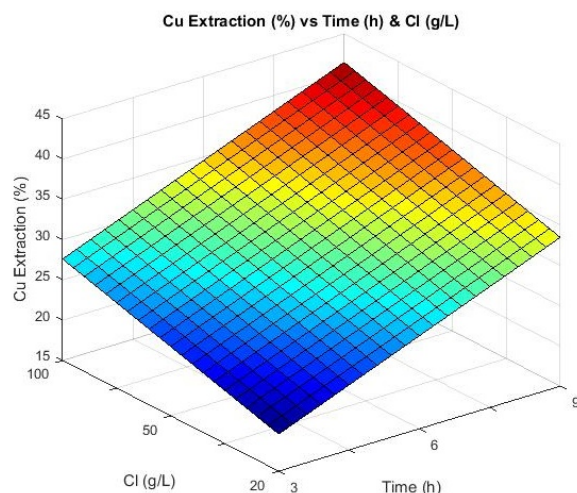


Figura 5. Superficie de respuesta de las variables independientes concentración de Cl y tiempo en la variable dependiente extracción de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Académico Norman Toro por contribuir tanto en guiar, así como también monetariamente para que esta investigación se pudiera realizar. Además, se destaca que este trabajo fue apoyado por la Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo Tecnológico, UCN. Se agradece también la contribución de la Unidad de Equipamiento Científico - MAINI, Universidad Católica del Norte, por el apoyo en la generación de datos mediante Microscopía Electrónica Automatizada QEMSCAN® y por facilitar los ensayos químicos de las soluciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Berger, P. D.; Maurer, R. E. & Celli, G. B. 2018. Multiple Linear Regression. In: *Experimental Design*, Cham: Springer International Publishing, 505-532p, DOI: 10.1007/978-3-319-64583-4_15.
- Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S. & Escaleira, L. A. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5): 965-977, ISSN: 0039-9140, DOI: 10.1016/j.talanta.2008.05.019.
- CESCO 2013. La Minería como plataforma para el desarrollo: Hacia una relación integral y sustentable de la industria minera en Chile. 21 p.
- CM 2018. Cifras actualizadas de la minería. 77 p.
- CNP 2017. Productividad en la Gran Minería del Cobre. 441 p.
- COCHILCO 2017. Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades I Comisión Chilena del Cobre. 38 p.
- Dean, A.; Voss, D. & Draguljic, D. 2017. Response Surface Methodology. In: *Design and Analysis of Experiments*, pp. 565-614, ISBN: 0387985611, DOI: 10.1007/978-3-319-52250-0.
- Miki, H.; Nicol, M. & Velásquez-Yévenes, L. 2011. The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. *Hydrometallurgy*, 105(3-4): 321-327, ISSN:

0304-386X, DOI: 10.1016/
J.HYDROMET.2010.11.004.

Montgomery, D. C. 2012. Cap. 3, 6, 7 and 10. In: *Design and Analysis of Experiments*, Wiley; 8 edition (April 10, 2012), ISBN: 978-1118146927.

Niu, X.; Ruan, R.; Tan, Q.; Jia, Y. & Sun, H. 2015. Study on the second stage of chalcocite leaching in column with redox potential control and its implications. *Hydrometallurgy*, 155: 141-152, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2015.04.022.

SERNAGEOMIN 2017. *Servicio Nacional de Geología y Minería*. 274 p.

Toro, N. 2014. *Lixiviación de calcopirita con líquido iónico*. 118 p.

Walpole, R.; Myers, R.; Myers, S. & Keying, Y. 2012. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. vol. 53, cod. Journal of Chemical Information and Modeling, 816 p., ISBN: 9788578110796.

Los autores de este trabajo declaran no presentar conflicto de intereses.

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional \(CC BY-NC 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)