

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
GERENCIA DE MATERIAS PRIMAS

Hidrometalurgia

APLICACION DE DISEÑOS ESTADISTICOS A LA
LIXIVIACION DE MINERALES NUCLEARES

Soler C.T.; Garcia Bourg J.M.; Lopez Pardo J.E.

XIII^{as}. SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS
San Luis . Noviembre 1970

1970

XIII - SESIONES QUIMICAS ARGENTINAS

SAN LUIS -NOVIEMBRE 1970-

APLICACION DE DISEÑOS ESTADISTICOS A LA

LIXIVIACION DE MINERALES NUCLEARES

Por:

C.T.Soler, J.M.García Bourg, J.E.López Pardo

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Gerencia de Materias Primas

R E S U M E N

Se presentan ejemplos de aplicación de diseños factoriales para la programación de ensayos de lixiviación de minerales nucleares. Se exponen los resultados experimentales obtenidos y la evaluación de los efectos de los factores estudiados por medio del análisis estadístico, que permite establecer la significación de los mismos. Se resumen las ventajas observadas a través de la experiencia obtenida en la aplicación de esta metodología.

T E M A R I O

- 1) Introducción
- 2) Conceptos fundamentales de los métodos estadísticos
- 3) Diseños factoriales
- 4) Tratamiento de minerales nucleares
- 5) Aplicación de diseños factoriales
- 6) Diseños factoriales en más de dos niveles
- 7) Consideraciones finales
- 8) Referencias

1) Introducción

La aplicación de métodos estadísticos a la experimentación ha constituido un avance notable en la metodología de diversas disciplinas científicas. Al respecto merece citarse un concepto de Davies (1) quien considera que "siempre que un problema involucre el uso de datos sujetos a apreciables errores experimentales, los métodos estadísticos proporcionan los únicos medios de tratamiento completos y lógicos, no existiendo alternativas que sean tan satisfactorias".

Por supuesto esto no implica desconocer que las investigaciones experimentales se pueden realizar en base a las leyes fundamentales de la ciencia involucrada. Sin embargo en la investigación tecnológica se prefiere con frecuencia un acceso empírico, cuando la complejidad de los problemas podría requerir un número prohibitivo de ensayos.

El investigador que aplica métodos estadísticos debe conocer además los principios fundamentales de su ciencia o técnica para programar y realizar una interpretación adecuada de los resultados. En nuestro caso, por ejemplo, es imprescindible el conocimiento de las características de los minerales, métodos de tratamiento, etc.

En este trabajo se tratará sobre la aplicación de técnicas estadísticas a la lixiviación del mineral uranovanadífero de Cosquín, centrando nuestra atención en la recuperación de vanadio, que es un subproducto de interés.

2) Conceptos fundamentales de los métodos estadísticos

Se exponen muy brevemente a continuación los conceptos fundamentales de los métodos estadísticos.

Se conoce como "universo" o "población" al conjunto hipotético de todas las observaciones posibles, de la clase que se está estudiando, llamándose muestra a cualquier conjunto finito de estas observaciones extraídas del universo (2).

La forma más adecuada de representar el universo es su distribución de probabilidad o de frecuencia, la que puede dar lugar a una curva cuando la variable es continua (2). Es bien conocida la curva normal o de Gauss para la distribución de los errores de medición.

Las distribuciones pueden caracterizarse mediante las medidas de tendencia central, las de dispersión y las que se refieren a la forma de la curva. Para las primeras, en este trabajo sólo se utilizará la media aritmética (de la muestra: $\bar{x}$, del universo: μ).

Como medida de dispersión utilizaremos la desviación típica o standard (de la muestra: s), del universo σ) que queda definida por la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{(\sum x - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Su cuadrado es conocido como varianza o variancia. El denominador $N-1$ se denomina "grados de libertad", siendo N el número de observaciones.

En cuanto a la forma de la distribución se tendrá en cuenta la de Gauss ya que se ha demostrado que para casi todas las distribuciones originales la distribución de las medias de muestras tiende rápidamente a la distribución normal a medida que el tamaño de la muestra crece. La desviación típica de las medias alrededor de la media verdadera se conoce como "error típico o standard" y se demuestra que este estadístico es igual a $\sigma/\sqrt{n}$ para la media de n observaciones.

Cuando se toman muestras de una población las medias y varianzas no tienen que coincidir necesariamente, ya que son estimadores de los verdaderos valores de la población. Sin embargo se ajustan a distribuciones que se hallan tabuladas, como la de Student para las medias y la de F para la razón de las varianzas.

Para establecer si dos o más series de mediciones difieren significativamente de las variaciones debidas al error experimental se comienza por establecer la llamada "hipótesis nula", es decir se comienza afirmando que esa diferencia no existe. Debe tenerse en cuenta que la varianza es aditiva es decir, cuando actúan varios factores la varianza total es igual a la suma de las varianzas de los factores. Gracias a esta propiedad se comparan las distintas varianzas con la del error experimental y si la razón excede de los valores dados en la tabla de las F se rechaza la hipótesis nula, es decir se acepta que en las medidas en cuestión está actuando una causa ajena a los errores aleatorios. La tabla proporciona además el nivel de significación, el cual es una medida de la probabilidad de equivocarnos al aceptar o rechazar la hipótesis nula.

3) Diseños factoriales

Se denomina "factor" a "cualquier característica de las condiciones experimentales que puede variarse a voluntad de un ensayo a otro" (1) denominándose "niveles" a los valores que pueden adoptar

En la realización de investigaciones experimentales existe una forma de estudiar el comportamiento de los factores consistente en la variación de uno por vez, manteniendo los otros fijos. Al aplicar un diseño factorial en cambio se estudian todas las combinaciones de los distintos factores individuales, lo que permite conocer de que manera un factor es influenciado por los cambios en los niveles de los otros, es decir por las interacciones.

Para distinguir entre efectos principales e interacciones podemos ver la figura 1. Diremos previamente que se denominan "respuesta" al resultado numérico de un ensayo para un tratamiento dado.

Se llama efecto principal de un factor al cambio producido en la respuesta al modificar el nivel del factor. (1) Por ejemplo en el gráfico 1, el efecto principal de A es igual a la media de las respuestas en donde A está al nivel superior menos la correspondiente media con A al nivel inferior, es decir $\frac{1}{2} [(A_1B_1 + A_1B_0) - (A_0B_1 + A_0B_0)]$.

Si el efecto principal de un factor cambia de valor para distintos niveles de otro, decimos que existe una interacción, llamando así a la diferencia media entre ambos efectos principales. En el gráfico, la interacción AB es igual a $\frac{1}{2} [(A_1B_1 - A_1B_0) - (A_0B_1 - A_0B_0)]$. Esto expresa en otras palabras la falta de paralelismo de las rectas.

El gráfico nos aclara la ventaja de los diseños factoriales con respecto a aquellos en que sólo se estudian los niveles de un factor cada vez. En este caso se ensayarían probablemente las condiciones A_0B_0 , A_0B_1 y A_1B_0 y se correría el riesgo de adoptar la última. En cambio en un diseño factorial se completaría la experiencia con el ensayo A_1B_1 , lo que nos permitiría establecer la importante interacción entre ambos factores.

Si no existe interacción el diseño factorial nos proporciona una medida del error, ya que, por ejemplo, el efecto de B con A al nivel 1 no diferiría del obtenido con A al nivel 0 más que en el error experimental.

Existen varios tipos de diseños factoriales, completos e incompletos, con confusión, con repetición fraccionada etc.

En nuestro trabajo experimental empleamos normalmente planteos completos de cuatro o cinco factores cada uno con dos niveles (los que en algunos casos se extienden hasta tres niveles. Los primeros se realizan sin repetición con lo que se obtiene un total de 16 ó 32 ensayos cada vez (2^4 y 2^5 respectivamente).

Estos planteos son de gran interés cuando el problema que se quiere investigar es poco conocido pues permiten

41

abarcar un amplio campo con un número relativamente pequeño de ensayos. Del mismo modo, en la investigación de las condiciones óptimas, son de gran utilidad pues con el empleo de una serie de planteos progresivos puede llegarse a las condiciones más adecuadas de la forma más directa, es decir, sin dedicar ensayos a esclarecer zonas que carecen de interés práctico.(3)

Estos diseños deben gozar de la propiedad conocida como "ortogonalidad", es decir, los distintos efectos deben poder estimarse con independencia unos de otros, lo que se consigue en los diseños factoriales completos realizando todas las combinaciones posibles el mismo número de veces.

Para establecer la significación de los efectos se debe realizar un análisis estadístico, utilizándose casi siempre el análisis de la varianza, en donde se comparan las varianzas individuales con la del error experimental. Como estimador de ésta se utilizan los cuadrados medios de las interacciones de orden superior. Normalmente se considera que son probables los efectos principales y las interacciones de dos factores, siendo de probabilidad menor las interacciones de tres factores y muy poco probable las de orden superior siendo los cuadrados medios debidos exclusivamente a la varianza del error.(1)

4) Tratamiento de minerales nucleares

Como parte del plan de producción de uranio argentino, la Comisión Nacional de Energía Atómica realiza constantemente el estudio hidrometalúrgico de tratamiento de los minerales nucleares que posee el país.(4) En estos estudios la lixiviación es motivo de gran interés, ya que es, según algunos autores (5) la operación más cara y la que fija prácticamente los rendimientos de todo el proceso.

La lixiviación está clasificada entre las operaciones de extracción sólido-líquido. En nuestro caso el uranio, subproductos y algunas impurezas de los minerales ya molidos se disuelven en soluciones acuosas que son fundamentalmente de dos tipos: de ácido sulfúrico o de carbonato de sodio. Los líquidos obtenidos son posteriormente procesados para recuperar los elementos de interés.

5) Aplicación de diseños factoriales

En el estudio experimental en escala de laboratorio se analiza la influencia de varios factores en los rendimientos obtenidos en la solubilización, siendo los principales los siguientes: Cantidad del reactivo principal (ácido o alcalino) y del reactivo oxidante, tiempo de agitación mecánica, temperatura y granulometría. En el presente trabajo se darán ejemplos de evaluación de la importancia de dichos factores y sus interacciones, con aplicación de diseños factoriales y análisis de la varianza.

.//

Los minerales son molidos y muestreados y eventualmente concentrados en el Laboratorio de Ensayos Físicos de la C.N.E.A. El tratamiento hidrometalúrgico se realiza en el Laboratorio de Desarrollo de Procesos. Allí se efectúa el muestreo final por medios mecánicos (Fig.2) obteniéndose muestras del tamaño aproximado al que se va a ensayar, es decir entre 100 y 200 g.

Los ensayos de lixiviación con aplicación de métodos estadísticos se realizan en un aparato de lixiviación en serie, provisto de diez reactores de 600 ml con agitación mecánica a la misma velocidad en todos y con dos baños termostatizados con termómetros de contacto para asegurar la igualdad de las temperaturas en todos los reactores (Fig.3). En otras palabras se trata de que todos los ensayos se realicen en condiciones que sólo varíen en las preconcebidas, con lo que se trata de minimizar la varianza del error. Esta incluye sin embargo el error analítico que, desde luego no puede controlarse por estos métodos.

En los ensayos se realiza control de pH y potencial de óxido-reducción. Al finalizar los ensayos se filtran las pulpas y se solicita el control analítico de las soluciones y de los residuos sólidos, los que a su vez son verificados mediante el balance de masas. Se toma como respuesta el rendimiento obtenido en la solubilización del metal en estudio, o las leyes de los residuos.

Una vez conocidas las características del mineral se comienza con la realización de ensayos orientativos que permitan conocer la influencia aproximada de las variables principales, en especial el reactivo lixivante, lo que permite centrar los niveles de los factores a estudiar, evitando el estudio de zonas sin interés.

En nuestro estudio del mineral Cosquín existe un subproducto de posible interés, que es el vanadio (6). El mineral es de tipo arcilloso-calcareo, conteniendo uranovanadatos de potasio y de calcio. El ejemplo presentado es de lixiviación ácida de un concentrado obtenido previamente por métodos físicos. (7)

Se ha aplicado un diseño factorial completo de cuatro factores de dos niveles (Tabla 1). Ellos son dos dosis de ácido sulfúrico (factor D), 90 y 100 kg/t, dos temperaturas (factor C), 20 y 45°C, dos tiempos (factor B), 4 y 8 horas y dos dosis del oxidante bióxido de manganeso (factor A) 0 y 5 kg/t. Se trabajó en todos los casos con 200 g de mineral en relación líquido-sólido = 2, granulometría -35 mallas Tyler. Se determinaron los valores de pH y f.e.m. (mv), los datos analíticos de líquidos y residuos, los cambios de peso de los residuos y las leyes reconstituídas. Estas últimas se utilizan como índice del balance de materias, al compararlas con la ley de análisis del mineral inicial o con la ley reconstituída media. Se da la desviación típica de esta última, que corresponde a un coeficiente de variación del 4,7%.

Para estudiar la significación de los efectos se realizó el análisis de la varianza en base a las leyes de los residuos observados en la tabla anterior (Tabla 2). Tenemos en total 15 grados de libertad uno para cada uno de los factores principales e interacciones. Por lo tanto en este caso las sumas de cuadrados y los cuadrados medios tienen el mismo valor. El residual, que nos da la varianza del error, está calculado, según el método ya comentado, englobando las sumas de cuadrados de las interacciones de tres y cuatro factores, con cinco grados de libertad. Las sumas de cuadrados y los efectos se han calculado mediante un método sistemático, desarrollado por Fisher y Yates (1) que abrevia el cálculo y da comprobaciones de los cálculos parciales. La razón entre los distintos cuadrados medios de cada factor y el del residual ha resultado superior a las F de las tablas en solamente dos casos, que corresponden al efecto principal del factor A, bióxido de manganeso y su interacción con la temperatura ($A \times C$). En el 1er. caso podemos decir que el efecto es altamente significativo ya que hay 0,1% del probabilidades de alcanzar ese resultado simplemente por azar. Para la interacción se puede decir que es muy significativo.

En la tabla tenemos los efectos totales, pero resulta necesario desglosarlos haciendo las diferencias parciales, por ejemplo $A_1C_1 - A_0C_1$, etc. Para ello se comienza por recalcular las leyes de los residuos de las cuatro combinaciones, aplicando una fórmula en la que se eliminan los efectos que no han resultado significativos, aumentando la precisión. Luego se calculan los efectos desglosados por diferencia, tal como se ve en la parte inferior de la tabla.

Como se ve el agregado de oxidante disminuye las recuperaciones y esto se acentúa al aumentar la temperatura. Esta produce un efecto beneficioso si no se emplea oxidante y perjudicial cuando se lo emplea. La suma de éstos es nula, es decir la temperatura no actúa como efecto principal sino como interacción.

Si representaríamos esto poniendo el oxidante en abscisas obtendríamos un gráfico similar a la figura 1, pero cada punto correspondería a cuatro medidas y el promedio está corregido estadísticamente, aumentando la precisión.

Para fijar las condiciones hay que tener en cuenta además las razones económicas. Desde luego, no siendo significativos los efectos de los factores tiempo y dosis de ácido y siendo perjudicial el agregado de bióxido de manganeso, elegiremos directamente los niveles inferiores de estos tres factores. Resta calcular si el efecto benéfico del aumento de temperatura, sin oxidante, está compensado por la recuperación. Las estimaciones siguientes se basan en 1 t de mineral. Tomaremos como precio para el vanadio 2 U\$S/lb V_2O_5 (8) es decir \$ 3.100 m/n/kgV. Como precio del aumento de temperatura se ha calculado, aunque con algunas limitaciones, el de \$ 3,2 m/n/°C, (9) lo que hace un gasto de \$ 80 m/n para recuperar \$ 200 m/n.

Por lo tanto adeptaremos la temperatura más alta, con lo que las condiciones serían:

- H_2SO_4 , kg/t: 90
- Tiempo, horas: 4
- Temperatura, $^{\circ}C$: 45
- Oxidante: -
- Granulometría, mallas Tyler: -35
- Relación L/S: 2
- Ley del residuo: 90 ± 25 g V/t
- Rendimiento: 80 ± 6 $\frac{g}{g \cdot V/t} \%$

Estos datos se dan con los límites de confianza del 95% en base a la distribución t para cinco grados de libertad, que son los del residual.

Podemos aclarar además que estas condiciones coinciden con las dadas para uranio

Se consideró conveniente en base a estos datos extender el estudio para la dosis de 70 kg de H_2SO_4 /t manteniéndose la vigencia de los otros factores y niveles. Sin embargo la nueva cantidad de ácido resultó totalmente inadecuada.

Con esto está realizada la parte fundamental del estudio. Sin embargo en caso de procesarse este mineral por vía ácida podría, justificarse un posterior ajuste de algunas condiciones.

6) Factoriales con más de dos niveles

El empleo de diseños factoriales de cuatro factores en tres niveles implica la realización de $3^4 = 81$ ensayos sin repeticiones. Es decir al aumentar el número de niveles, aumenta mucho el número de ensayos, lo que puede resultar prohibitivo en nuestro tipo de trabajo. (3)

Por ello se prefiere el empleo progresivo de planteos en dos niveles, con menor gasto de experimentación. En el ejemplo anterior, al investigar una tercera dosis de ácido hemos obtenido un diseño factorial de un factor en tres niveles y los tres restantes en dos niveles, con 24 ensayos en total.

Con respecto al análisis estadístico respectivo diremos sólo brevemente que además de determinar las varianzas totales, en el caso de las que tienen dos grados de libertad hemos aplicado el método de los así llamados polinomios ortogonales (1) para determinar los componentes lineales, cuadráticos, cúbicos, etc con los cuales se puede obtener una correlación entre el factor y la respuesta, lo que también permite ajustar curvas, debiendo estar cada factor a intervalos iguales entre sí.

7) Consideraciones finales

En resumen se considera que la aplicación de esta metodología a la lixiviación de minerales presenta varias ventajas con respecto a otras menos rigurosas, pudiendo resumírselas en las siguientes:

"Cuando no hay interacciones el diseño factorial da la máxima eficacia en la estimación de los efectos"⁽¹⁾ ya que por ejemplo en nuestro caso cada efecto principal se estimaría por diferencia entre las medias de ocho datos.

"Cuando existen interacciones de naturaleza desconocida, es necesario un diseño factorial para evitar conclusiones erróneas"

La realización de ensayos previos de tanteo se considera conveniente para estudiar por planteos factoriales las zonas de máximo interés. Además no es siempre aconsejable resolver el problema con un sólo planteo, sino que resulta mucho más práctico realizar dos o más planteos progresivos.

La fijación de condiciones derivadas de los ensayos con estos planteos no exime al investigador de aplicar sus conocimientos tecnológicos y económicos, sino que proporciona una base firme para ello.

En nuestro caso particular y con respecto a la posibilidad de recuperar vanadio, además de uranio por vía ácida, puede decirse que si bien la recuperación por lixiviación es razonable, las leyes de los líquidos son bajas, por lo que deberá considerarse el diagrama de tratamiento completo para efectuar la evaluación definitiva.

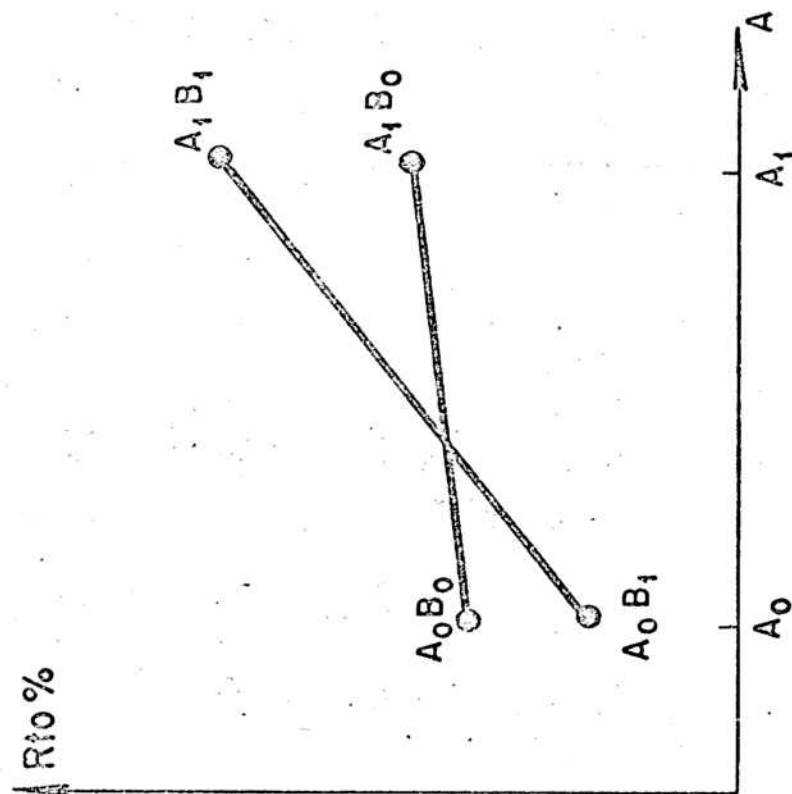
8) Referencias

- (1) Davies, O.L., The Design and Analysis of Industrial Experiments - Imperial Chemical Industries Ltd. - Oliver and Boyd - London, 1954.
- (2) Davies, O.L., Métodos estadísticos aplicados a la investigación y a la producción. Aguilar, Madrid, 1960.
- (3) Gasós Nadal, P., Estudio de la lixiviación de los minerales de uranio en pizarras de la zona de Salamanca. Tesis doctoral - Universidad de Madrid, 1967.
- (4) Stipanovic, P.N., Compa, R.C., Machiaverna, E.G. y García Bourg, J.M., La industria del uranio en la Argentina. Presente y futuro, IV Jornadas Metalúrgicas - S.A.M., Córdoba, 1970.

- (5) Josa, J.M., Merino, J.L. y Gasós, P. El empleo de reactores pachuca en hidrometalurgia. Revista de Metalurgia, Vol. 3, Nº 1, 1967.
- (6) García Bourg, J.M. Soler, C.T. y López Pardo, J.E. Estudio de procesamiento hidrometalúrgico de las menas urano-vanadíferas del yacimiento "Cosquín", XIII Sesiones Químicas Argentinas, San Luis, 1970.
- (7) Mochulsky, M., Finkelstein, B. y Andrés, R. Beneficio de las menas de uranio arcilloso-calcareas del yacimiento "Cosquín". (República Argentina) - OIEA - Simposio sobre la extracción del uranio a partir de sus minerales y de otras fuentes, Sao Paulo (Brasil), 1970.
- (8) Engineering and Mining Journal, Vol. 171, Nº 8, New York, agosto de 1970.
- (9) Soler, C.T. Estudio de la Lixiviación de un mineral sedimentario de uranio, XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial, Madrid, 1967.

FIGURA 1

DISEÑO FACTORIAL DE DOS FACTORES CON DOS NIVELES



EFFECTO PRINCIPAL DEL FACTOR A:

$$\frac{1}{2} [(A_1 B_1 + A_1 B_0) - (A_0 B_1 + A_0 B_0)]$$

EFFECTO PRINCIPAL DEL FACTOR B:

$$\frac{1}{2} [(A_0 B_1 + A_1 B_1) - (A_0 B_0 + A_1 B_0)]$$

INTERACCIÓN A B:

$$\frac{1}{2} [(A_1 B_1 - A_1 B_0) - (A_0 B_1 - A_0 B_0)]$$

Tabla N° 1

Lixiviación ácida-Diseño factorial 2⁴

MINERAL COSQUIN (concentrado)

- Recuperación de vanadio -

H ₂ SO ₄ kg/t	Temp. °C	Tiempo h	MnO ₂ kg/t	pH finales	mV	Líquidos V g/l	Peso %	Residuos Ley V g/t	Ley recons- tituida g V/t	Rendimien to V %
90	20	4	0	1,2	340	0,065	101,5	160	487	66,7
		8	5	1,2	455	0,046	101,0	210	442	52,0
			0	1,2	390	0,058	102,5	170	464	62,5
			5	1,3	460	0,057	102,0	200	489	58,3
45±5		4	0	1,1	400	0,072	98,0	100	457	78,6
		8	5	1,1	460	0,027	99,0	300	432	31,3
			0	1,2	400	0,072	101,0	100	461	78,1
			5	1,2	420	0,030	101,0	300	454	33,2
110	20	4	0	0,7	420	0,061	99,0	130	434	70,3
		8	5	0,7	520	0,053	99,5	200	464	57,1
			0	0,7	450	0,061	101,0	130	441	70,4
			5	0,7	510	0,052	103,5	210	460	56,5
45±5		4	0	0,9	410	0,070	98,0	90	438	79,9
		8	5	1,0	450	0,037	97,5	250	429	43,0
			0	1,0	430	0,063	98,0	100	413	76,3
			5	1,0	455	0,025	97,5	310	426	29,4

Desviación típica ... 21 g V/t

Ley reconstituída (media) ... 450 g V/t

Ley de análisis ... 430 g V/t

Relación L/S ... 2

Granulometría : - 35 mallas Tyler

Muestras : 200 g

TABLA N° 2

ANÁLISIS DE LA VARIANZA: Análisis de la variación de las pérdidas de vanadio en los residuos de los ensayos de lixiviación ácida de Tabla N° 1.-

Causa de la variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Significación del Cuadrado medio	Efecto g vanadio/t
A	1	61256	61256	0,001	124
B	1	506	506		
C	1	756	756		
D	1	1056	1056		
AB	1	156	156		
AC	1	16256	16256	0,01	64
AD	1	56	56		
BC	1	156	156		
BD	1	506	506		
CD	1	6	6		
ABC (1)	1	156	156		
ABD (1)	1	506	506		
ACD (1)	1	1056	1056		
BCD (1)	1	156	156		
ABCD (1)	1	6	6		
Residual	5	1880	376		

(1) Promediados en el cuadrado medio del residual.

Factor	Efectos	Factor	Efectos
A, Dosis de MnO ₂ , 0 y 5 kg/t	60 g V/t	C, Temperatura ambiente y 45 °C	- 64 g V/t
a temperatura ambiente ..		Sin MnO ₂	64 g V/t
a 45 °C	198 g V/t	Con MnO ₂ , 5 kg/t	