

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“EVALUACIÓN DEL TETRACLOROETILENO COMO SOLVENTE  
EXTRACTIVO PARA DETERMINACIÓN EN LABORATORIO DE  
AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS MINERALES  
DE EXPLORACIÓN GEOQUÍMICA”**

**INFORME DE SUFICIENCIA  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO QUÍMICO  
POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACIÓN DE CONOCIMIENTOS  
REALIZADO POR:  
JOSÉ LUIS MATOS FLORES  
LIMA – PERÚ  
2010**

## **RESUMEN**

El propósito del presente informe de suficiencia, es el estudio experimental y comparativo del tetracloroetileno como alternativa al disulfuro de carbono usado como disolvente extractivo para la determinación en laboratorio de azufre nativo en muestras minerales de exploración.

La alternativa del tetracloroetileno como disolvente extractivo para la determinación de azufre, permite eliminar la desventaja logística y técnica por el uso del disulfuro de carbono y a la vez disminuir el costo y tiempo del análisis.

En este presente informe se reportan los resultados de las ventajas técnicas y reducción de costo de análisis para la determinación en laboratorio de azufre nativo, sin alterar la calidad del resultado final.

Cabe mencionar que no se profundizara en detalle el principio de la metodología, evaluación económica y logística sino más bien se profundizará en la evaluación técnica de los ensayos experimentales mediante la aplicación de herramientas estadísticas, que permiten asegurar la calidad analítica de los resultados.

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
I. INTRODUCCIÓN	4
II. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Mineralogía y yacimientos de minerales auríferos	5
2.2 Cianuración	6
2.3 Tratamientos previos a la cianuración	7
2.4 Disolventes	8
2.5 Solventes orgánicos	9
2.6 Azufre	11
2.7 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo	12
2.8 Control de calidad de los ensayos	12
2.9 Glosario de términos	13
III. EVALUACIÓN DE TETRACLOROETILENO COMO SOLVENTE EXTRACTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE NATIVO	15
3.1 Aspectos preliminares	15
3.2 Objetivos	15
3.3 Método y materiales	15
3.4 Procesamiento y recolección de datos	18
3.5 Tratamiento de datos y resultados	20
3.6 Resumen de resultados	34
IV. CONCLUSIONES	35
V. BIBLIOGRAFÍA	36
VI. ANEXOS	37

## INTRODUCCIÓN

Los factores que afectan la extracción del oro son de naturaleza mineralógica. El conocimiento de la mineralogía del mineral o producto metalúrgico a ser tratado, si son apropiadamente combinadas con las pruebas metalúrgicas, proporcionan las herramientas necesarias para mejorar la recuperación; así las características de los depósitos minerales y sus asociaciones con sus minerales determinan los métodos de minado, los requerimientos en los procesos de extracción y el rendimiento de los procesos químicos.

El oro puede presentarse libre o asociado a otras fases minerales, los sulfuros en particular. Los diferentes tipos de minerales encontrados, se presenta muy a menudo bajo la forma de oro natural asociado a otros sulfuros, y bajo la forma de teluros de oro y plata. No todos los minerales de oro son aptos para un tratamiento directo por cianuración; ello debido a la presencia de agentes cianicidas, materiales carbonáceos que absorben los metales preciosos y sustancias que consumen el oxígeno de la solución como por ejemplo el azufre nativo o elemental.

Actualmente se realiza la determinación en laboratorio de azufre elemental, usando el disulfuro de carbono como disolvente extractivo, aprovechando su alta selectividad en la disolución del azufre elemental. El disulfuro de carbono, es un reactivo que presenta desventaja logística y técnica, porque no es fácil de abastecer en grandes cantidades, debido a lo engorroso de los trámites y su alta peligrosidad en la manipulación y transporte para su importación, además de generar tiempos muertos en el análisis, esto ocasiona dificultades tanto para la empresa que solicita dicho análisis como para el laboratorio que lo realiza, generando el incumplimiento en las fechas de entrega de resultados.

El presente informe trata de la evaluación de la alternativa del tetracloroetileno como disolvente extractivo, de modo que permita eliminar la desventaja logística y técnica por el uso del disulfuro de carbono.

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Mineralogía y yacimientos de minerales auríferos

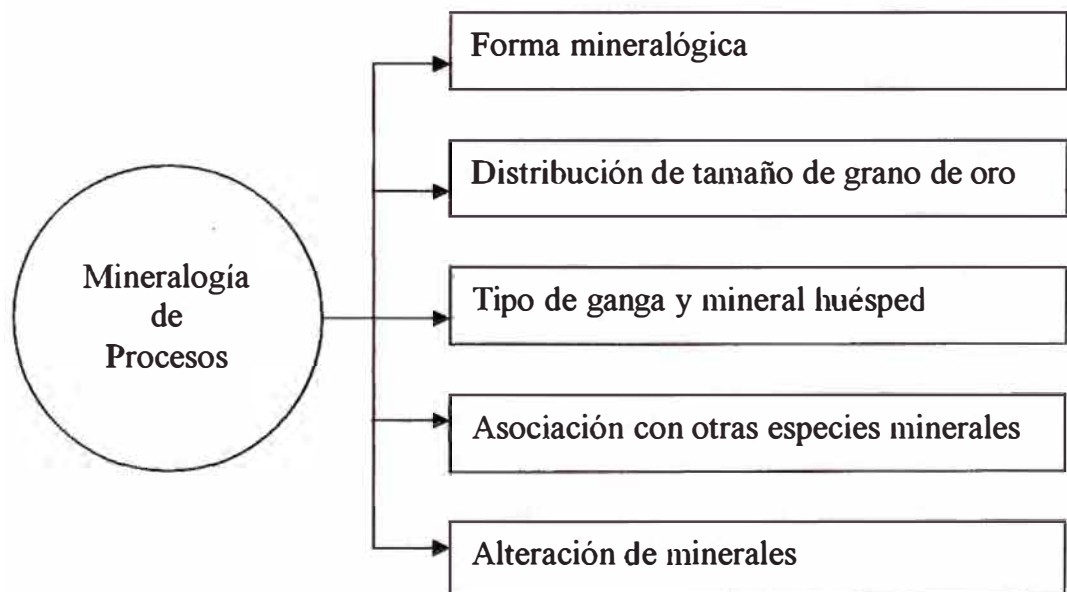
Los yacimientos auríferos pueden agruparse en aquellos que conservan su forma primitiva aunque hayan experimentado la acción de ligeras presiones y los que, por el contrario, han sufrido alteraciones importantes de carácter químico o mecánico.

Las minas de oro mas ricas se relacionan con las antiguas cordilleras, cuyos filones, desmantelados por erosión, han esparcido sus riquezas minerales por las vertientes y en los cauces de los ríos, bajo la acción de las aguas torrenciales.

Los factores que afectan la extracción del oro, son de origen mineralógico, debido a ello, para mejorar la recuperación del oro es necesario el conocimiento de la mineralogía del mineral.

Las características de los depósitos minerales y sus asociaciones con sus minerales determinan los métodos de minado, requerimientos en los procesos y el rendimiento de los procesos químicos.

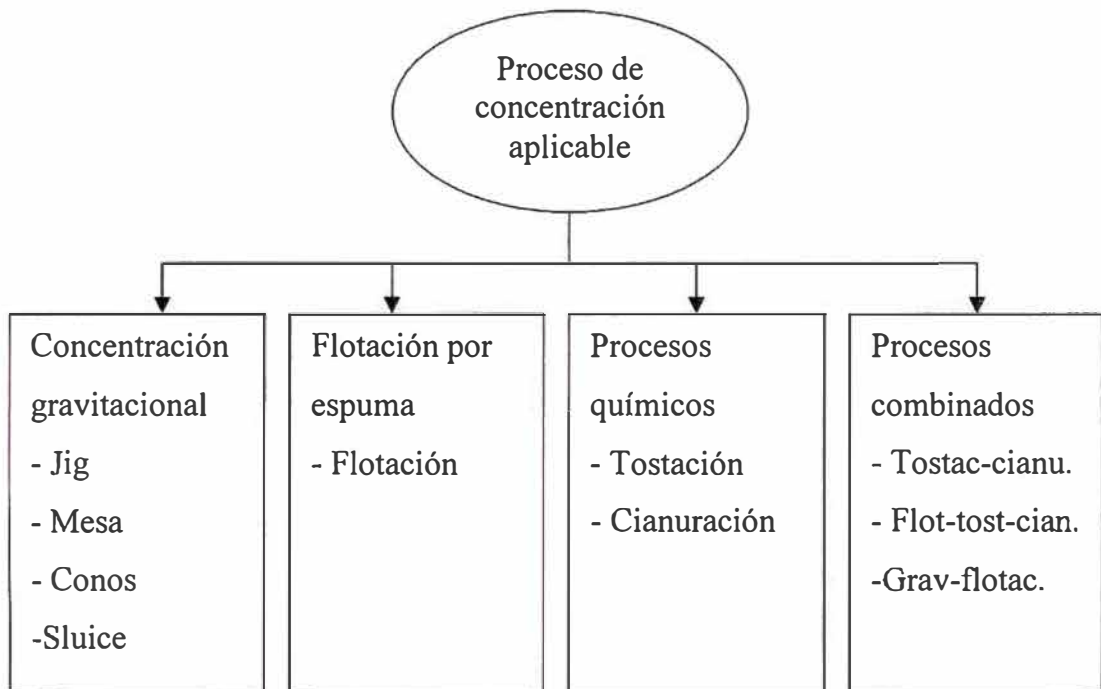
### CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES



El oro puede presentarse libre o asociado a otras fases minerales, los sulfuros en particular; sus dimensiones pueden llegar del centímetro al

micrómetro. La mineralogía del oro, así como algunas de sus propiedades más características (alta densidad, humedad por el mercurio, flotabilidad natural y solubilidad por soluciones de cianuro) conducen al desarrollo de cuatro grandes técnicas de tratamiento.

### PROCESO DE CONCENTRACIÓN DE MINERALES



Desde el punto de vista metalúrgico podemos clasificar la presencia del oro en las menas auríferas como sigue:

- Oro libre
- Oro en ganga silicea
- Oro combinado como teluros
- Oro asociado a sulfuros metálicos o en solución sólida

#### 2.2. Cianuración

La cianuración es el método más importante que se ha desarrollado para la extracción del oro de sus minerales y se usa a escala comercial en todo el mundo. La química de la cianuración se basa en el hecho, de que bajo condiciones oxidantes, el oro puede disolverse y acomplejarse en soluciones de cianuros

alcalinos. La base del proceso de cianuración, es que soluciones débiles o diluidas de cianuro de sodio o potasio, tienen una acción disolvente preferencial sobre partículas de oro metálico, con respecto a otros metales que se encuentran habitualmente en los minerales de oro.

Factores que afectan la disolución del oro:

- Tamaño de Partícula
- Concentración de cianuro
- Concentración de Oxígeno
- Temperatura
- Alcalinidad de la solución

### **2.3. Tratamientos previos a la cianuración**

Los minerales de oro que no pueden ser lixiviados por métodos convencionales son denominados refractarios y comúnmente corresponde al caso donde una fracción importante del contenido de oro del mineral está finamente diseminado dentro de las partículas del sulfuro y se tratan previamente a la cianuración de alguna de las siguientes formas:

#### **a) Proceso de Tostación**

La asociación de oro con sulfuro para un gran número de depósitos muestra que la pirita y arsenopirita son a menudo más comunes. La baja solubilidad de la pirita y arsenopirita en soluciones de cianuro, genera la necesidad de una etapa de tostación, cuyo objetivo es transformar los sulfuros en óxidos de hierro de alta porosidad los cuales son dóciles a las soluciones para extraer su contenido.

#### **b) Proceso de oxidación a presión**

El proceso se desarrolla a alta temperatura (170 – 190 °C) y sobrepresión de oxígeno o aire (la presión total es hasta 2000 KPa y tiempo de retención de 2 horas). Estas condiciones se recomiendan para la completa oxidación de los sulfuros y/o oxidar el azufre elemental cuya presencia es indeseable en la cianuración

### **c) Proceso de Bio-oxidación**

Consiste en la lixiviación de sulfuros por la actividad bacteriana, esta se realiza por dos caminos diferentes, lixiviación directa o lixiviación indirecta.

### **2.4. Disolvente**

Se denomina disolvente (en ocasiones llamado solvente) a aquella sustancia que permita la dispersión de otra en su seno. Normalmente el dispersante establece el estado físico de la disolución.

#### **Clasificación de los disolventes**

##### **Solventes polares:**

Son sustancias en cuyas moléculas la distribución de la nube electrónica es asimétrica, por lo tanto, la molécula presenta un polo positivo y negativo. El ejemplo clásico de solvente polar es el agua.

##### **Solventes apolares:**

En general son sustancias de tipo orgánico y en cuyas moléculas la distribución de la nube electrónica es simétrica; por lo tanto, estas sustancias carecen de polo positivo y negativo en sus moléculas, no pueden considerarse dipolos permanentes. Esto no implica que algunos de sus enlaces sean polares, todo dependerá de la geometría de sus moléculas; si los momentos dipolares de sus enlaces están compensados en la molécula será, en conjunto, apolar.

Algunos solventes de este tipo son: el disulfuro de carbono y el tetracloroetileno.

Aplicaciones de los solventes orgánicos:

- Combustibles
- Pinturas, barnices y lacas
- Industria textil
- Plaguicidas
- Síntesis orgánica
- Análisis en laboratorio



## 2.5. Solventes orgánicos

### a) Disulfuro de carbono

#### Generalidades y características

El sulfuro de carbono o disulfuro de carbono, es un líquido volátil, incoloro y muy fácilmente inflamable. Tienen un olor característico que empeora si está impuro debido a la hidrólisis parcial o total que libera ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Se mezcla completamente con la mayor parte de los disolventes orgánicos y disuelve el yodo, azufre elemental, fósforo blanco etc.

#### Aplicaciones

La mayor parte del sulfuro de carbono se emplea en la fabricación de fibras de celulosa. En presencia de soda forma con la celulosa xantogenatos solubles que se pasan por inyectores y luego se precipitan. Los xantogenatos de cobre se utilizan como plaguicidas. En laboratorios se usa para realizar análisis físico-químicos para determinación de azufre. El fósforo blanco disuelto en sulfuro de carbono ha sido utilizado en la construcción de bombas incendiarias.

#### Toxicidad

La exposición prolongada a vapores de sulfuro de carbono lleva a síntomas de intoxicación que van desde el enrojecimiento de la cara, euforia y luego pérdida de conocimiento, coma y parálisis de la respiración. La intoxicación crónica produce dolor de cabeza, pérdida de sueño, disfunciones en la visión, la memoria y el oído, inflamación de los nervios y daños vasculares. Además se han reportado daños en el hígado.

#### Propiedades:

- Fórmula química :  $\text{CS}_2$
- Peso molecular : 76,131 g/mol
- Punto de fusión :  $-110\text{ }^\circ\text{C}$
- Punto de ebullición :  $46\text{ }^\circ\text{C}$
- Densidad : 1,263 g/ml

## b) Tetracloroetileno

### Generalidades y características

El tetracloroetileno es un líquido incoloro, no inflamable, pesado y con un olor parecido al éter. Aunque es líquido a temperatura ambiente, tiende a evaporarse en el aire produciendo un olor parecido al éter que se puede detectar en concentraciones bajas. Se mezcla completamente con algunos disolventes orgánicos y azufre elemental.

### Aplicaciones

El tetracloroetileno se usa a menudo por limpieza en seco/lavandería y para operaciones de desengrase de metales. También se usa como material inicial para hacer otros productos químicos y otros productos para consumo tales como limpiadores para frenos de auto, protectores de gamuza, repelentes de agua, silicona y lubricantes para correas. Los limpiadores aerosol especializados, secadores de cables de ignición, quitamanchas, adhesivos y limpiadores de madera también usan el tetracloroetileno como ingrediente.

### Toxicidad

Tetracloroetileno elimina la capa protectora de grasa de la piel. A partir de los 100 ppm se producen irritaciones de ojos, vías respiratorias, piel y mucosidades. La inhalación puede provocar edemas en el pulmón. Además se producen dolores de cabeza, náuseas, vértigos y estados narcóticos. Se pueden producir daños irreversibles en el sistema nervioso central, el hígado y los riñones.

### Propiedades:

- Fórmula química :  $C_2Cl_4$
- Peso molecular : 165,83 g/mol
- Punto de fusión :  $-22\text{ }^\circ\text{C}$
- Punto de ebullición :  $121\text{ }^\circ\text{C}$
- Densidad : 1,623 g/ml

## 2.6. Azufre

### Generalidades

El azufre es un elemento químico de número atómico 16 y símbolo S. Es un no metal abundante. El azufre se encuentra en forma nativa en regiones volcánicas y en sus formas reducidas formando sulfuros o bien en sus formas oxidadas como sulfatos.

### Características principales

Este no metal tiene un color amarillo, es blando, frágil, ligero, desprende un olor característico a huevo podrido al mezclarse con hidrógeno y arde con llama de color azul, desprendiendo dióxido de azufre. Es insoluble en agua pero se disuelve en disulfuro de carbono y otros disolventes orgánicos. Es multivalente, y son comunes los estados de oxidación -2, +2, +4 y +6. En todos los estados (sólido, líquido y gaseoso) presenta formas alotrópicas cuyas relaciones no son completamente conocidas. Las estructuras cristalinas más comunes son el octaedro ortorrómbico (azufre  $\alpha$ ) y el prisma monoclinico (azufre  $\beta$ ), siendo la temperatura de transición de una a otra de 96 °C; en ambos casos el azufre se encuentra formando moléculas de S<sub>8</sub> con forma de anillo, y es la diferente disposición de estas moléculas la que provoca las distintas estructuras cristalinas. A temperatura ambiente, la transformación del azufre monoclinico en ortorrómbico, es más estable y muy lenta.

### Aplicaciones

El azufre se usa en multitud de procesos industriales como la producción de ácido sulfúrico para baterías, la fabricación de pólvora y el vulcanizado del caucho. El azufre tiene usos como fungicida y en la manufactura de fosfatos fertilizantes. Los sulfitos se usan para blanquear el papel y en cerillas. El tiosulfato de sodio o amonio se emplea en la industria fotográfica como «fijador» ya que disuelve el bromuro de plata; y el sulfato de magnesio tiene usos diversos como laxante, exfoliante, o suplemento nutritivo para plantas.

### **Abundancia y obtención industrial**

El azufre es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, se encuentra en grandes cantidades combinado en forma de sulfuros (pirita, galena) y de sulfatos. En forma nativa se encuentra en las cercanías de aguas termales, zonas volcánicas y en minas de cinabrio, galena, esfalerita y estibina, y en Louisiana (Estados Unidos, primer productor mundial) se extrae mediante el proceso Frasch consistente en inyectar vapor de agua sobrecalentado para fundir el azufre que posteriormente es bombeado al exterior utilizando aire comprimido.

### **2.7. Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo**

El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para monitorear la validez de los ensayos realizados. El dato resultante debe ser registrado en tal forma que las tendencias sean detectables y, donde sea practicable, deben ser aplicadas técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Este monitoreo debe ser planificado y debe describir las actividades para prevenir problemas de calidad.

Un programa de aseguramiento de la calidad incluye:

- Documentación adecuada de los procedimientos.
- Selección del personal.
- Entrenamiento del personal.
- Mantenimiento del equipo y su control.
- Purificación del agua.
- Manejo de muestras.
- Evaluación de la calidad de los ensayos.

### **2.8. Evaluación de calidad de los ensayos.**

La evaluación de calidad describe los controles aplicados a ensayos individuales para demostrar la validez de los resultados obtenidos. Los parámetros críticos de un ensayo son la precisión y la veracidad.

## 2.9. Glosario de términos

**Desviación estándar:** es una variable estadística que mide la dispersión de los valores respecto a un valor central.

**Evaluación de la conformidad:** demostración de que se cumple los requisitos específicos relativos a un producto, proceso, sistema, persona u organismo.

**Equivalencia:** grado de relación entre diferentes resultados de la evaluación de la conformidad, suficiente para proporcionar el mismo nivel de aseguramiento de la conformidad con respecto a los mismos resultados especificados.

**Exactitud:** es el grado de aproximación entre un resultado del ensayo y el valor de referencia aceptado.

**Límite de cuantificación:** es la cantidad más baja de un analito en una muestra que puede ser determinada cuantitativamente con una precisión y veracidad fiable.

**Método:** Medio para analizar una muestra a fin de hallar un analito dado en una matriz específica. Ejm. El método para determinar Pb en el agua es diferente al de Pb en la sangre.

**Medidas de tendencia central:** son números que permiten resumir la información de un grupo de observaciones. Este número que, para tal fin, suele situarse hacia el centro de la distribución de datos se denomina medida o parámetro de tendencia central o de centralización.

**Media aritmética:** es el valor obtenido sumando todas las observaciones y dividiendo el total por el número de observaciones que hay en el grupo.

**Medidas de dispersión:** Muestran la variabilidad de una distribución, indicando por medio de un número si las diferencias puntuaciones de una variable están muy alejadas de la media.

**Mineralogía:** es la rama de la geología que estudia las propiedades físicas y químicas de los minerales que se encuentran en el planeta en sus diferentes estados de agregación.

**Nivel de concentración:** valor que representa el contenido de analito presente en una muestra para un segmento establecido (bajo, medio o alto) del rango de lectura.

**Prueba de hipótesis:** es una técnica de inferencia estadística para juzgar si una propiedad que se supone cumple una población estadística es compatible con lo observado en una muestra de dicha población.

**Precisión:** es el grado de concordancia entre los resultados del ensayo obtenidos independientemente bajo condiciones estipuladas.

**Solvente grado analítico:** Un solvente grado analítico debe tener una pureza superior al 99%. Estos se usan como estándares de técnicas de análisis como por ejemplo cromatografía, o en investigación científica, donde se necesitan resultados que no tengan influencia de factores externos como impurezas.

**Varianza:** Es una variable estadística que mide la dispersión de los valores respecto a un valor central siendo el cuadrado de la desviación estándar.

**Veracidad:** grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia.

### **III. EVALUACIÓN DEL TETRACLOROETILENO COMO SOLVENTE EXTRACTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE NATIVO**

#### **3.1. Aspectos preliminares**

Las evaluaciones para el abastecimiento del tetracloroetileno grado analítico al laboratorio fueron realizadas por el área de logística, lo cual permite asegurar su disponibilidad.

Los ensayos son realizados bajo una campana extractora para evitar la contaminación del área de trabajo, personal y eliminar el riesgo de ignición del solvente orgánico.

#### **3.2. Objetivos**

##### **a) Objetivo General**

- Evaluar la viabilidad de la aplicación del tetracloroetileno como solvente extractivo para la determinación de azufre nativo.

##### **b) Objetivos Específicos**

- Evaluar la precisión y veracidad del análisis usando tetracloroetileno.
- Evaluar el tiempo de análisis usando tetracloroetileno.
- Evaluar el costo de análisis usando tetracloroetileno.

#### **3.3. Método y materiales**

##### **a) Tipo de estudio**

El estudio es de tipo experimental y comparativo, todos los ensayos fueron realizados en el laboratorio SGS del Perú SAC.

##### **b) Selección del tetracloroetileno**

Para la selección del tetracloroetileno como solvente extractivo para la cuantificación de azufre nativo se efectuaron los siguientes pasos:

### **b.1. Búsqueda de referencia bibliográfica**

La ficha de seguridad del azufre con código de identificación N° CAS: 7701-34-9, indica alternativas de solventes orgánicos (éter, tolueno, benceno y tetracloroetileno).

### **b.2. Ensayos preliminares**

Se realizaron pruebas de solubilidad con los solventes orgánicos de grado analítico éter, tolueno, benceno y tetracloroetileno obteniendo los siguientes resultados:

#### Solubilidad (0,2 g de azufre en 20 ml de solvente a temperatura ambiente)

Éter	:	Poco soluble
Tolueno	:	Poco soluble
Benceno	:	Soluble
Tetracloroetileno	:	Soluble

A partir de las pruebas de solubilidad fueron descartados el éter y el tolueno.

### **b.3. Evaluación económica**

Se realizó la evaluación del costo del benceno y tetracloroetileno:

		<u>Costo del Solvente Orgánico</u>
Benceno	:	60 dólares por litro
Tetracloroetileno	:	20 dólares por litro

A partir de la evaluación económica se selecciono el tetracloroetileno grado analítico.

### **c) Muestras minerales**

Para realizar las pruebas en laboratorio se prepararon tres niveles de concentración de porcentaje en peso de azufre nativo (nivel bajo, medio y alto), los cuales fueron obtenidos en base al límite de cuantificación e historial de muestras reportadas de los últimos cuatro años permitiendo evaluar todo el rango de trabajo de método de la siguiente forma:

- Rango de trabajo del método: 0.4% - 10% de azufre nativo en peso.



- Evaluación de 0.4% - 2% de azufre, muestra de nivel bajo de 1% de S.
- Evaluación de 2% - 5% de azufre, muestra de nivel medio de 3,5% de S.
- Evaluación de 5% - 10% de azufre, muestra de nivel alto de 7,5% de S.

El tamaño de cada muestra es 250 g, las cuales para las pruebas de laboratorio se identifican con un código inscrito en la etiqueta adhesiva al recipiente plástico que lo contiene de la siguiente forma:

- Muestra de nivel bajo: M-NB
- Muestra de nivel medio: M-NM
- Muestra de nivel alto: M-NA

Las muestras fueron analizadas por el laboratorio SGS del Perú SAC división de minerales, donde se determinó el contenido de azufre nativo mediante el método actual ( $CS_2$ ), caracterizando las muestras y los resultados se presentan en las tablas 1, 2 y 3.

**Tabla 1**  
**ANÁLISIS DEL %AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS DE NIVEL BAJO - MÉTODO ACTUAL ( $CS_2$ )**

<b>Analista</b>	<b>%Azufre Nativo (Repeticiones)</b>									
A	0,92	0,90	0,98	1,04	0,96	1,04	1,06	0,96	1,06	1,06
B	1,02	1,04	0,96	0,96	1,02	0,98	1,06	1,06	1,04	1,02
C	1,02	1,06	1,02	1,08	1,06	0,96	0,96	0,98	1,00	1,06

**Tabla 2**  
**ANÁLISIS DEL %AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS DE NIVEL MEDIO - MÉTODO ACTUAL ( $CS_2$ )**

<b>Analista</b>	<b>%Azufre Nativo (Repeticiones)</b>									
A	3,48	3,42	3,50	3,52	3,50	3,48	3,52	3,54	3,50	3,54
B	3,54	3,52	3,48	3,50	3,52	3,50	3,54	3,52	3,44	3,46
C	3,46	3,50	3,50	3,48	3,52	3,50	3,50	3,52	3,48	3,42

**Tabla 3**  
**ANÁLISIS DEL %AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL ALTO - MÉTODO ACTUAL (CS<sub>2</sub>)**

Analista	%Azufre Nativo (Repeticiones)									
A	7,46	7,52	7,46	7,50	7,46	7,46	7,48	7,52	7,50	7,48
B	7,38	7,46	7,48	7,50	7,44	7,50	7,50	7,44	7,52	7,50
C	7,46	7,44	7,50	7,52	7,50	7,46	7,46	7,54	7,50	7,52

### 3.4. Procesamiento y recolección de datos

#### a) Materiales, equipos y reactivos

- Balanza analítica, precisión 0,1 mg.
- Vasos de precipitado de 100 ml.
- Estufa.
- Pipeta volumétrico de 10 y 20 ml.
- Tubos de Ensayo de vidrio de capacidad 50 ml.
- Cronometro o reloj.
- Desecador.
- Tetracloroetileno grado analítico.

Nota: El personal que realizo los ensayos utilizo los equipos de protección personal siguientes:

- Lentes de seguridad.
- Guantes de neopreno.
- Mascara con filtros orgánicos.

#### b) Procesamiento de las muestras minerales

Las pruebas de laboratorio usando tetracloroetileno (método alternativo), fue realizada por tres analistas diferentes en el laboratorio SGS del Perú SAC división de minerales de la siguiente forma:

Se pesa 1 g de muestra y se vierte en un tubo de ensayo de 50 ml (repetir la operación 10 veces), Colocar los tubos de ensayo en una gradilla y adicionar

con pipeta exactamente 20 ml de tetracloroetileno a cada tubo de ensayo. Tapar y homogenizar hasta que toda la muestra esté en contacto con el solvente, agitar manualmente cada 20 minutos 2 veces. Dejar reposar 10 minutos, luego tomar 10 ml de solución del tubo de ensayo y verter en un vaso previamente pesado y codificado (repetir la operación de sacar la alícuota para cada tubo siguiendo el orden de codificación). Calentar moderadamente los vasos con el contenido en la estufa aproximadamente a 50 °C, hasta evaporación. Cuando el vaso se encuentre seco, dejar enfriar en el desecador durante 10 minutos y pesar el vaso con los residuos de azufre nativo.

Nota: la etapa de pesado inicial de vasos se realiza poniendo durante 10 minutos en la estufa a 50 °C y luego dejando enfriar en el desecador durante 10 minutos.

### **c) Recolección de datos**

El porcentaje de azufre nativo, se calcula usando la siguiente fórmula:

$$\% S_{\text{elemental}} = \frac{(B - A) * V_1 * 100}{W * V_2}$$

A = Peso de vaso vacío (g)

B = Peso del vaso con residuo de azufre nativo (g)

V<sub>1</sub> = Volumen de tetracloroetileno añadido al tubo de ensayo = 20 ml

V<sub>2</sub> = Volumen extraído de tetracloroetileno con azufre nativo disuelto = 10 ml

W = Peso de la muestra = 1g

Estos datos obtenidos a partir de los ensayos fueron almacenados en una base de datos, para luego realizar su procesamiento con la ayuda del programa estadístico Excel. Finalmente los resultados se presentaran tablas y gráficos.

Los resultados de la determinación de porcentaje de azufre nativo por el método alternativo (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) se muestran en las tablas 4, 5 y 6.

**Tabla 4**  
**ANÁLISIS DEL %AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL BAJO - MÉTODO ATERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>%Azufre Nativo (Repeticiones)</b>									
A	1,08	0,94	1,00	1,04	1,06	1,02	1,00	0,92	1,08	0,94
B	0,98	0,98	1,02	0,98	1,02	1,08	0,94	0,92	0,98	0,98
C	0,92	1,06	1,04	0,90	0,94	0,94	0,94	1,00	0,92	1,06

**Tabla 5**  
**ANÁLISIS DE %AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL MEDIO - MÉTODO ATERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>%Azufre Nativo (Repeticiones)</b>									
A	3,48	3,46	3,44	3,52	3,52	3,52	3,50	3,54	3,48	3,46
B	3,54	3,52	3,56	3,52	3,54	3,58	3,54	3,52	3,54	3,52
C	3,54	3,52	3,50	3,48	3,52	3,52	3,48	3,44	3,54	3,52

**Tabla 6**  
**ANÁLISIS DEL %AZUFRE NATIVO EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL ALTO - MÉTODO ATERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>%Azufre Nativo (Repeticiones)</b>									
A	7,36	7,42	7,54	7,52	7,48	7,44	7,44	7,46	7,36	7,42
B	7,40	7,46	7,42	7,50	7,44	7,49	7,46	7,42	7,40	7,46
C	7,38	7,40	7,50	7,54	7,46	7,50	7,46	7,48	7,38	7,40

### 3.5. Tratamiento de datos y resultados

En la primera etapa del tratamiento, se realiza el examen crítico de los datos, mediante las pruebas de Cochran y Grubbs para evaluar la presencia de resultados atípicos.

Las pruebas de Grubbs y Cochran muestran que los datos obtenidos en los ensayos experimentales para los diferentes niveles no presentan atipicidad (tablas 7, 8, 9, 10, 11 y 12).

**Tabla 7**

**PRUEBA DE GRUBBS EN MUESTRAS DE  
NIVEL BAJO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. std</b>	<b>Promedio de Medias</b>	<b>Gcritico 5%</b>	<b>Gmin</b>	<b>Gmax</b>	<b>Existe Atípicos</b>
A	1,00	0,0577	0,99	1,155	0,578	1,155	NO
B	0,98	0,0525					
C	0,98	0,0596					

**Tabla 8**

**PRUEBA DE GRUBBS EN MUESTRAS DE  
NIVEL MEDIO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. std</b>	<b>Promedio de Medias</b>	<b>Gcritico 5%</b>	<b>Gmin</b>	<b>Gmax</b>	<b>Existe Atípicos</b>
A	3,49	0,0401	3,50	1,155	0,579	1,155	NO
B	3,52	0,0425					
C	3,49	0,341					

**Tabla 9**

**PRUEBA DE GRUBBS EN MUESTRAS DE  
NIVEL ALTO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. std</b>	<b>Promedio de Medias</b>	<b>Gcritico 5%</b>	<b>Gmin</b>	<b>Gmax</b>	<b>Existe Atípicos</b>
A	7,46	0,0572	7,46	1,155	1,064	0,921	NO
B	7,45	0,0432					
C	7,47	0,496					

**Tabla 10**  
**PRUEBA DE COCHRAN EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL BAJO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>Varianza</b>	<b>Suma de varianzas</b>	<b>Ccritico 5%</b>	<b>Cexperimental</b>	<b>Existe Atípicos</b>
A	0,003	0,0096	0,871	0,368	NO
B	0,003				
C	0,004				

**Tabla 11**  
**PRUEBA DE COCHRAN EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL MEDIO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>Varianza</b>	<b>Suma de varianzas</b>	<b>Ccritico 5%</b>	<b>Cexperimental</b>	<b>Existe Atípicos</b>
A	0,002	0,0046	0,871	0,394	NO
B	0,002				
C	0,001				

**Tabla 12**  
**PRUEBA DE COCHRAN EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL ALTO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>Varianza</b>	<b>Suma de varianzas</b>	<b>Ccritico 5%</b>	<b>Cexperimental</b>	<b>Existe Atípicos</b>
A	0,003	0,0076	0,871	0,430	NO
B	0,002				
C	0,002				

En la segunda etapa se realizan las pruebas Anderson Darling y Barlett para determinar la normalidad y homogeneidad.

Según la prueba de Anderson-Darling, los valores obtenidos en los ensayos de laboratorio para los diferentes niveles presentan una distribución normal (tablas 13, 14 y 15).

**Tabla 13**

**PRUEBA DE ANDERSON DARLING EN MUESTRAS DE NIVEL BAJO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>N</b>	<b>A<sup>2</sup> Experimental</b>	<b>A<sup>2</sup> Evaluación</b>	<b>T</b>
A	10	0,398	0,825	N
B	10	0,343	0,825	N
C	10	0,48	0,825	N

**Tabla 14**

**PRUEBA DE ANDERSON DARLING EN MUESTRAS DE NIVEL MEDIO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>N</b>	<b>A<sup>2</sup> Experimental</b>	<b>A<sup>2</sup> Evaluación</b>	<b>T</b>
A	10	0,553	0,825	N
B	10	0,581	0,825	N
C	10	0,425	0,825	N

**Tabla 15**  
**PRUEBA DE ANDERSON DARLING EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL ALTO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

Analista	N	A <sup>2</sup>	A <sup>2</sup>	T
		Experimental	Evaluación	
A	10	0,345	0,825	N
B	10	0,289	0,825	N
C	10	0,368	0,825	N

T: Resultados del tratamiento

N: Los datos por analista presentan distribución normal.

X: Los datos por analista no presentan distribución normal.

La prueba de Barlett, muestra que los valores obtenidos en los ensayos de laboratorio para los diferentes niveles presentan una distribución normal (tablas 16, 17 y 18).

**Tabla 16**  
**PRUEBA DE BARLLET EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL BAJO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

Analista	N	X <sub>0</sub> <sup>2</sup>	X <sub>C</sub> <sup>2</sup>	T
		experimental	critico	
A	10	0,15	5,99	H
B	10			
C	10			



**Tabla 17**  
**PRUEBA DE BARLLET EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL MEDIO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>N</b>	<b>X<sub>0</sub><sup>2</sup> experimental</b>	<b>X<sub>C</sub><sup>2</sup> critico</b>	<b>T</b>
A	10	0,43	5,99	H
B	10			
C	10			

**Tabla 18**  
**PRUEBA DE BARLLET EN MUESTRAS DE**  
**NIVEL ALTO - MÉTODO ALTERNATIVO (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)**

<b>Analista</b>	<b>N</b>	<b>X<sub>0</sub><sup>2</sup> experimental</b>	<b>X<sub>C</sub><sup>2</sup> critico</b>	<b>T</b>
A	10	0,68	5,99	H
B	10			
C	10			

T: Resultados del tratamiento

H: Los datos por nivel presentan homogeneidad de varianza.

X: Los datos por no nivel presentan homogeneidad de varianza.

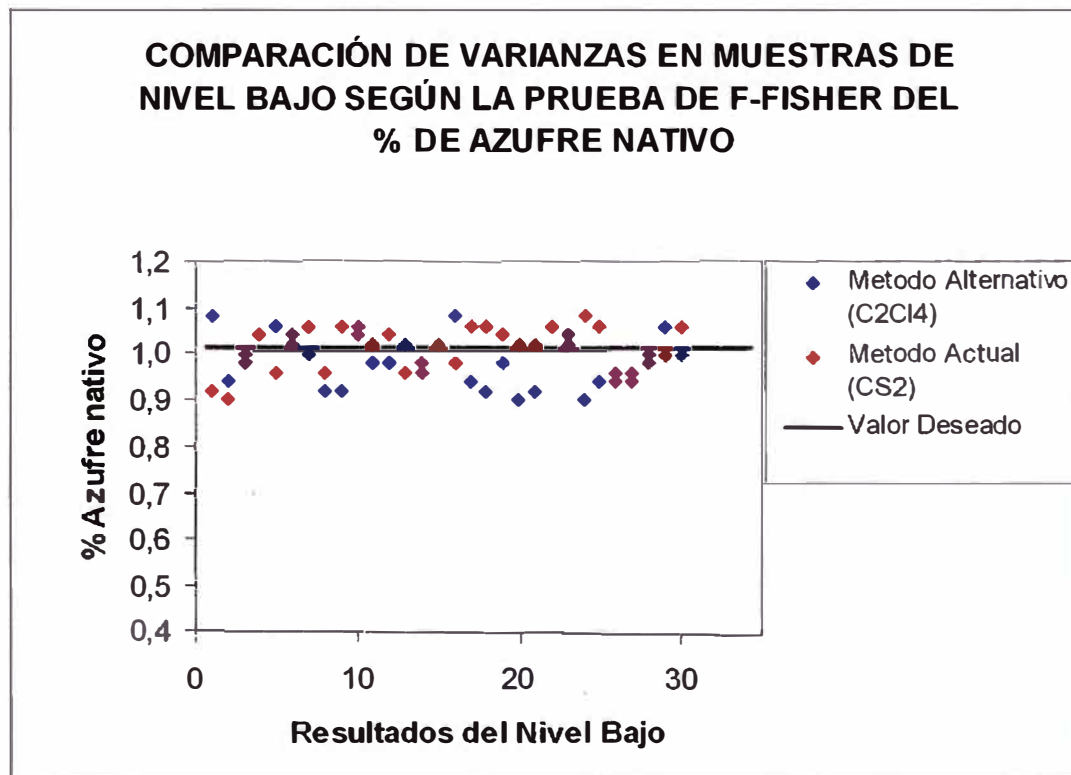
En la tercera etapa se evalúan la precisión y veracidad mediante las pruebas de Fisher y T-Student (Tablas 19, 20, 21, 22, 23 y 24).

**Tabla 19**

**EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DE LOS METODOS  
MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE VARIANZAS SEGÚN LA PRUEBA  
DE F-FISHER DEL % DE AZUFRE NATIVO**

Muestra	Método	Desviación Estándar	Varianza Estándar	F-Fisher	
				F <sub>experimental</sub>	F <sub>crítico</sub>
Nivel Bajo	Actual (CS <sub>2</sub> )	0,049	0,0024	1,410	19
	Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,058	0,0034		

**Figura 1**

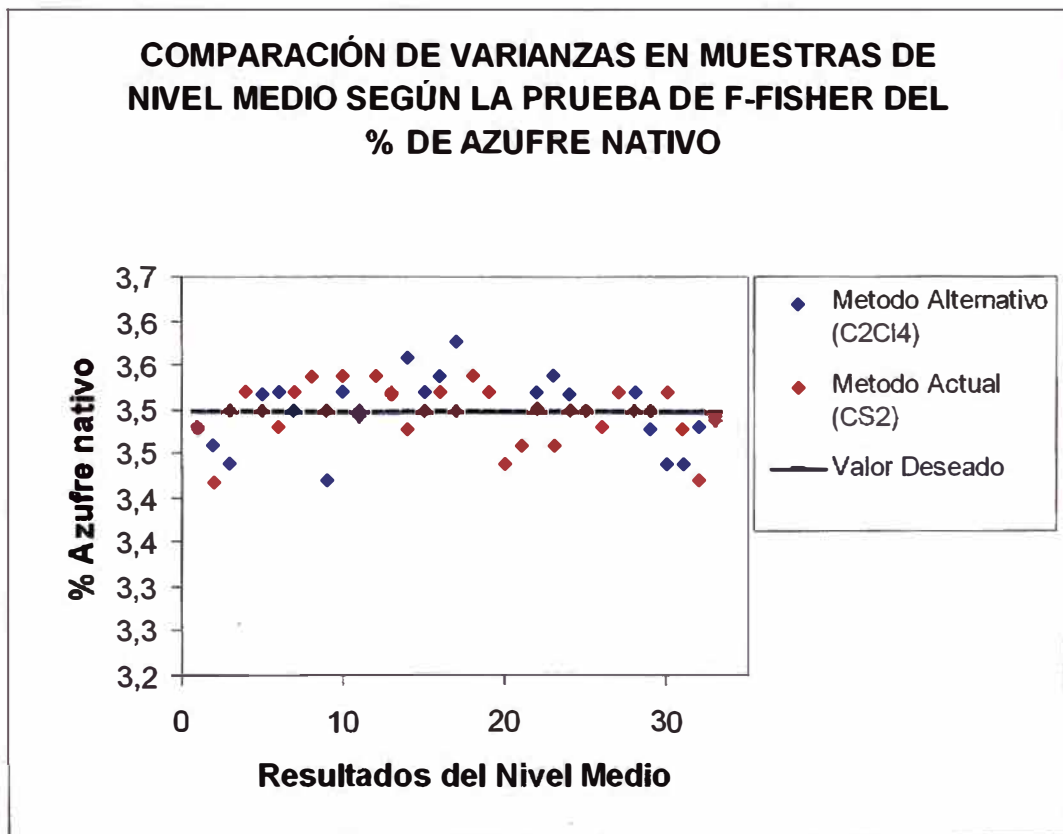


**\*F<sub>exp</sub> = 1,410 < F<sub>crítico</sub> = 19, No existe diferencias significativa de varianzas o desviación estándar.**

**Tabla 20**  
**EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DE LOS METODOS**  
**MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE VARIANZAS SEGÚN LA PRUEBA**  
**DE F-FISHER DEL % DE AZUFRE NATIVO**

Muestra	Método	Desviación Estándar	Varianza Estándar	F-Fisher	
				F <sub>experimental</sub>	F <sub>crítico</sub>
Nivel Medio	Actual (CS <sub>2</sub> )	0,0338	0,0011	1,405	19
	Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,0400	0,0016		

**Figura 2**

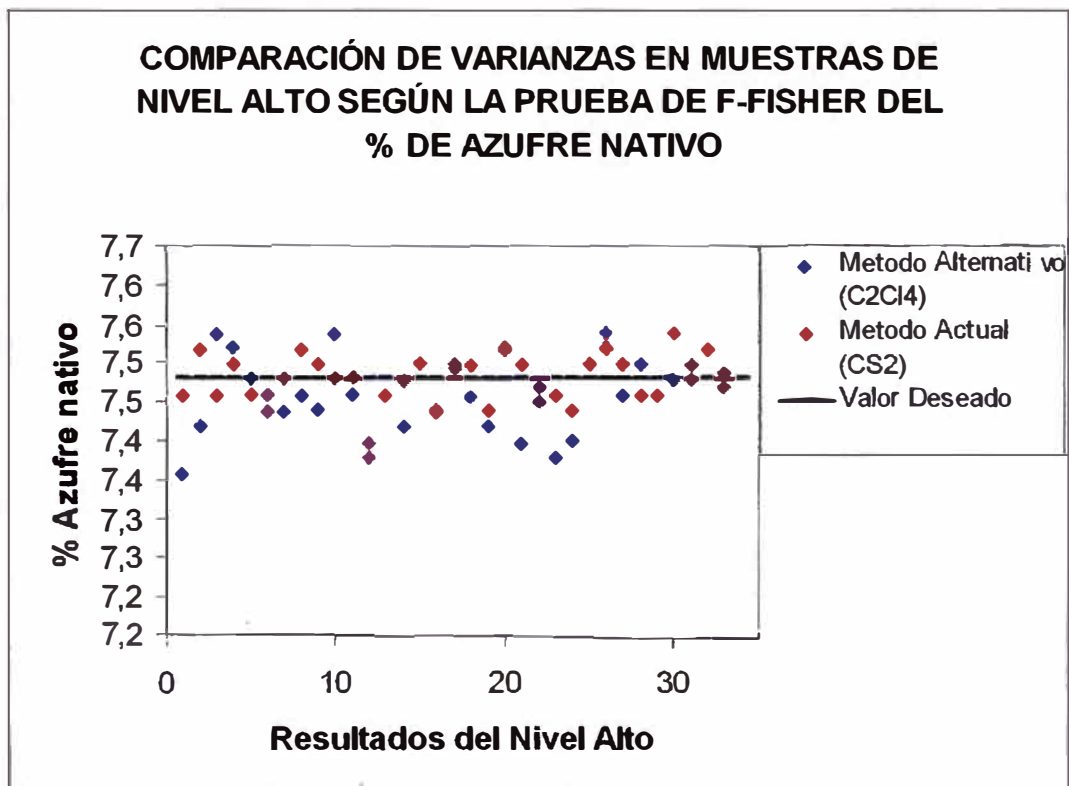


**\*F<sub>exp</sub> = 1,405 < F<sub>crítico</sub> = 19, No existe diferencias significativa de varianzas o desviación estándar.**

**Tabla 21**  
**EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DE LOS METODOS**  
**MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE VARIANZA SEGÚN LA PRUEBA**  
**DE F-FISHER DEL % DE AZUFRE NATIVO**

Muestra	Método	Desviación Estándar	Varianza Estándar	F-Fisher	
				F <sub>experimental</sub>	F <sub>crítico</sub>
Nivel Alto	Actual (CS <sub>2</sub> )	0,0342	0,0012	2,263	19
	Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,0514	0,0026		

**Figura 3**

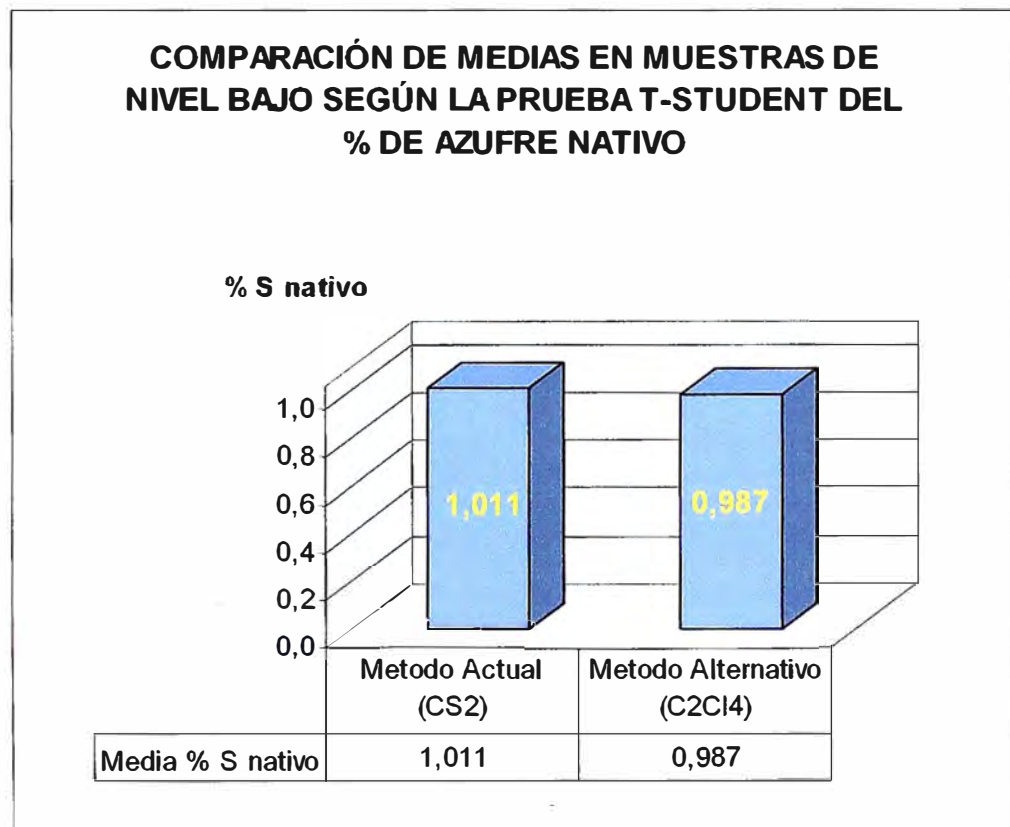


**\*F<sub>exp</sub> = 2,263 < F<sub>crítico</sub> = 19, No existe diferencias significativa de varianzas o desviación estándar.**

**Tabla 22**  
**EVALUACIÓN DE LA VERACIDAD DE LOS METODOS**  
**MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE MEDIAS SEGÚN**  
**LA PRUEBA DE T-STUDENT DEL % DE AZUFRE NATIVO**

Muestra	Método	Media (%S nativo)	T-student	
			T <sub>experimental</sub>	T <sub>critico</sub>
Nivel Bajo	Actual (CS <sub>2</sub> )	1,011	2,404	2,78
	Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,987		

**Figura 4**

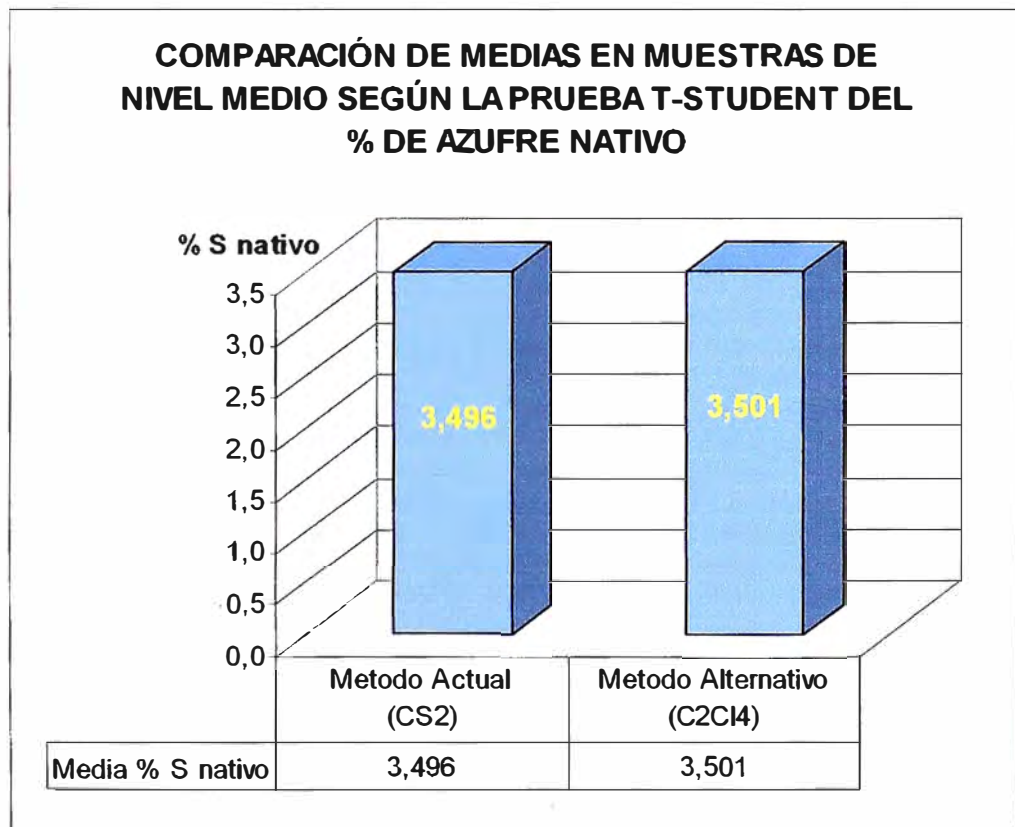


**\*T<sub>exp</sub> = 2,404 < T<sub>critico</sub> = 2,78, No existe diferencia significativa de medias.**

**Tabla 23**  
**EVALUACIÓN DE LA VERACIDAD DE LOS METODOS**  
**MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE MEDIAS SEGÚN**  
**LA PRUEBA DE T-STUDENT DEL % DE AZUFRE NATIVO**

Muestra	Método	Media (%S nativo)	T-student	
			T <sub>experimental</sub>	T <sub>critico</sub>
Nivel Medio	Actual (CS <sub>2</sub> )	3,496	0,488	2,78
	Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	3,501		

**Figura 5**

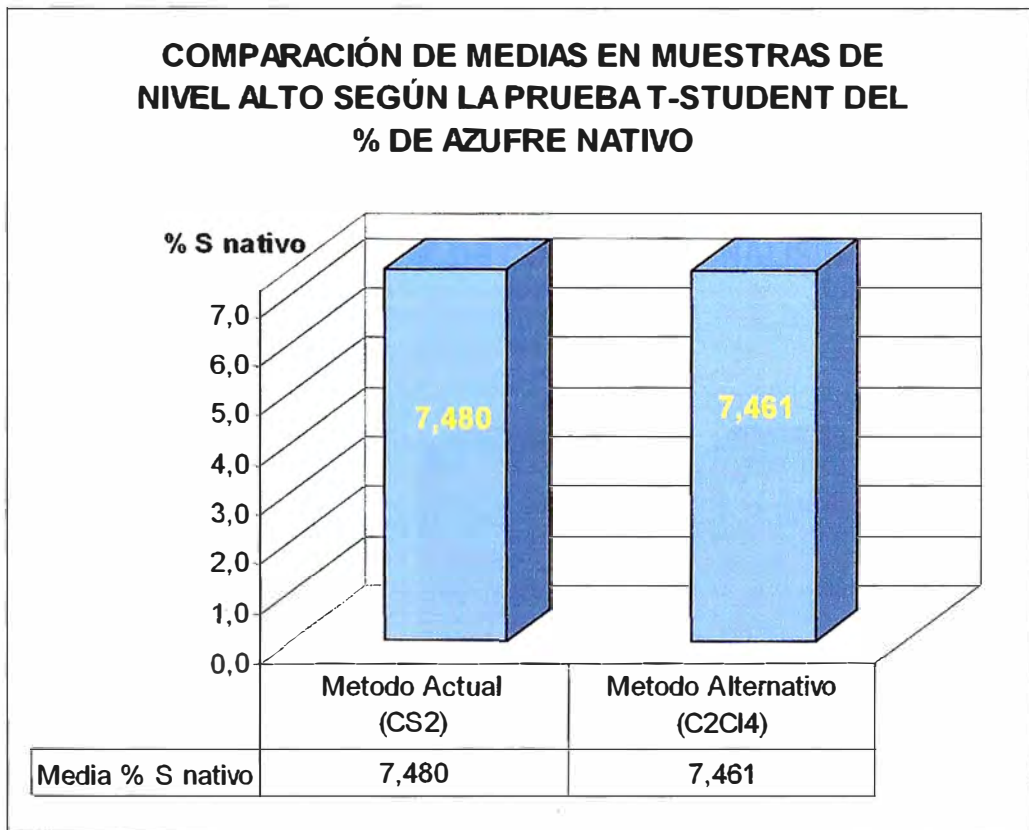


**\*T<sub>exp</sub> = 0,488 < T<sub>critico</sub> = 2,78, No existe diferencia significativa de medias.**

**Tabla 24**  
**EVALUACIÓN DE LA VERACIDAD DE LOS METODOS**  
**MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE MEDIAS SEGÚN**  
**LA PRUEBA DE T-STUDENT DEL % DE AZUFRE NATIVO**

Muestra	Método	Media (%S nativo)	T-student	
			T <sub>experimental</sub>	T <sub>crítico</sub>
Nivel Alto	Actual (CS <sub>2</sub> )	7,480	2,442	2,78
	Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	7,461		

**Figura 6**



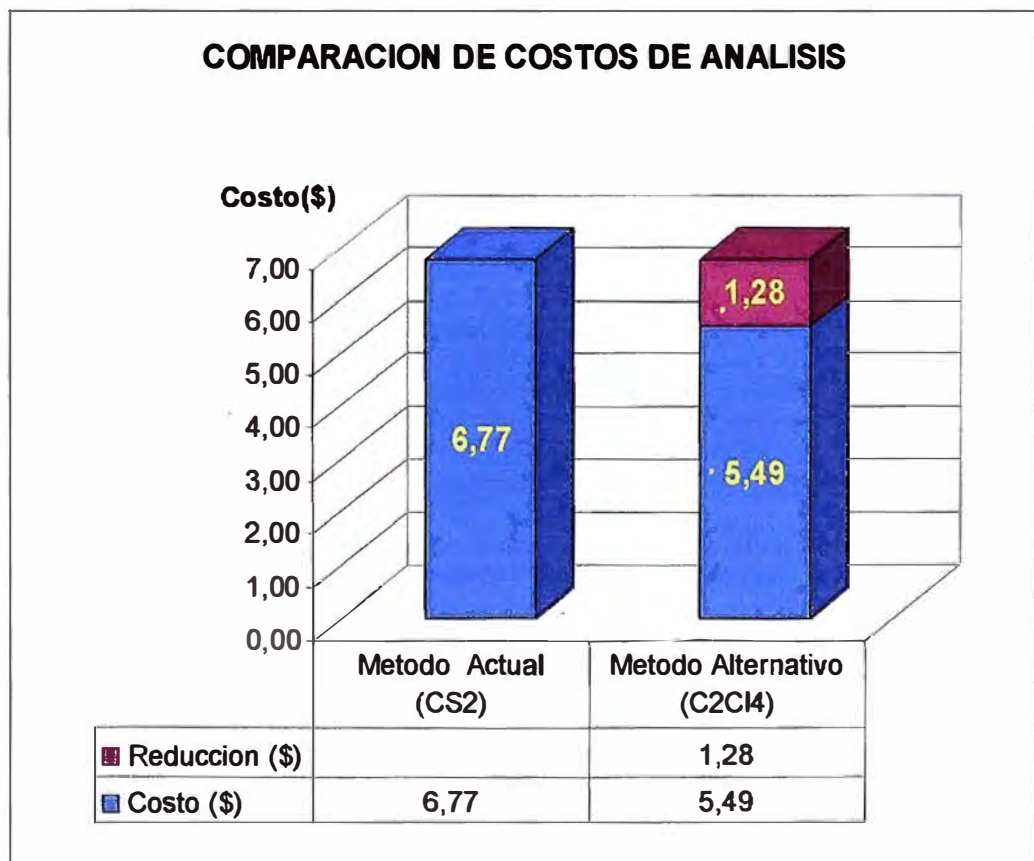
**\*T<sub>exp</sub> = 2,442 < T<sub>crítico</sub> = 2,78, No existe diferencia significativa de medias.**

Las evaluaciones de los costos y tiempos de los métodos actual (CS<sub>2</sub>) y alternativo (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) se muestran a continuación:

**Tabla 25**  
**EVALUACIÓN DE COSTOS**

Método	Costo Material (\$/unid)	Costo Mano de Obra Directa (\$/unid)	Costo Mano de Obra Indirecta (\$/unid)	Costo Total (\$/unid)	% Reducción de Costo
Actual (CS <sub>2</sub> )	1,73	2,71	2,33	6,77	-
Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,45	2,71	2,33	5,49	19%

**Figura 7**



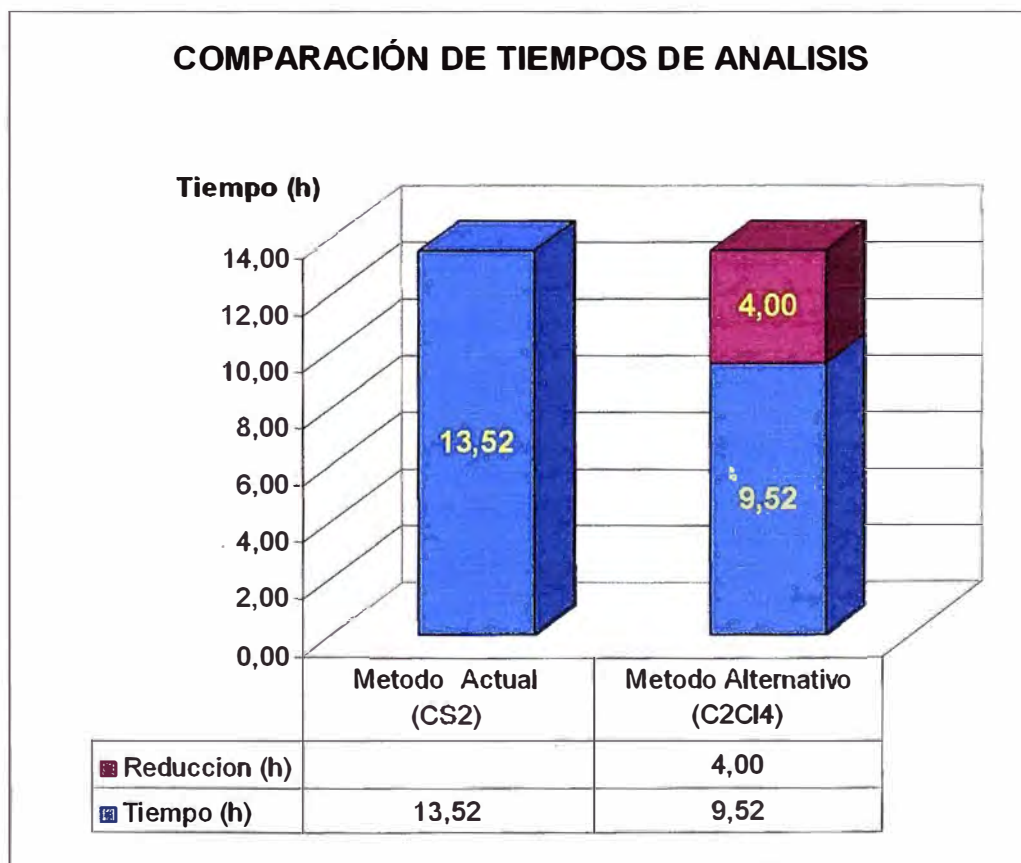


**Tabla 26**

**EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE ANÁLISIS**

Método	Tara de vasos (h)	Pesado (h)	Disolución (h)	Evap. (h)	Tiempo Total (h)	% Reducción de Tiempo
Actual (CS <sub>2</sub> )	0,50	0,0167	1,00	12,00	13,52	-
Alternativo (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	0,50	0,0167	1,00	8,00	9,52	29,59%

**Figura 8**



### 3.6. Resumen de resultados

En el presente estudio, en la evaluación de la precisión de los métodos (actual y alternativo) para los diferentes niveles de concentración de porcentaje en peso de azufre nativo, se aprecia que el parámetro estadístico  $F_{\text{experimental}}$ , es menor que el  $F_{\text{critico}} = 19$  (Tablas 19, 20 y 21).

En la evaluación de la veracidad de los métodos para los diferentes niveles de concentración de porcentaje en peso de azufre nativo, se aprecia que el parámetro estadístico  $T_{\text{experimental}}$ , es menor que el  $T_{\text{critico}} = 2,78$  (Tablas 22, 23 y 24).

Los resultados obtenidos de la evaluación del costo de análisis para el método actual y alternativo, muestran que se logra una disminución con respecto al costo actual de 19% (1,28 \$/unidad) (Tabla 25).

En cuanto a la evaluación del tiempo de análisis para el método actual y alternativo, se obtiene una reducción con respecto al tiempo actual de 29,59% (4 horas) (Tabla 26).

#### IV. CONCLUSIONES

Según el estudio realizado, la precisión de los métodos actual y alternativo, no presentan diferencia significativa, es decir la dispersión de los resultados es equivalente, debido a que se obtiene para los diferentes niveles un valor de  $F_{\text{experimental}}$  menor al  $F_{\text{critico}}$ .

La veracidad de los métodos actual y alternativo, no presentan diferencia significativa, es decir la media de los resultados para ambos métodos son equivalentes, debido a que se obtiene para los diferentes niveles un valor de  $T_{\text{experimental}}$  menor al  $T_{\text{critico}}$ .

En cuanto al costo del análisis, el método alternativo nos permite una reducción apreciable del 19% (0,68 \$/unidad), esto debido al bajo precio que tiene el tetracloroetileno con respecto al disulfuro de carbono.

Respecto a la comparación de tiempo de análisis de los métodos, la disminución de 4 horas (29,59%) en el método alternativo se logra a través del incremento de la velocidad de evaporación del solvente mediante la aplicación de temperatura ( $T_{\text{evaporación}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

De acuerdo a lo anterior, la aplicación del tetracloroetileno como solvente extractivo para la determinación de azufre nativo en muestras de exploración, es una buena alternativa de reemplazo para el disulfuro de carbono, debido que no presentan diferencia significativa en la exactitud de los resultados (veracidad y precisión), menor costo y tiempo, haciendo viable su aplicación.

En cuanto a las desventajas del uso de tetracloroetileno, no se logra eliminar la dificultad para la adquisición por ser un producto fiscalizado. Además el laboratorio debe contar con un sistema de administración ambiental que permita el aseguramiento de la calidad ambiental.

## V. BIBLIOGRAFÍA

1. Ángel Gonzáles, “Minerales Estudio y Reconocimiento”, Primera Edición, Editorial Omega SA, España, 1996, Pág. 252.
2. Acheron Duncan, “Control de Calidad Y Estadística Industrial”, Quinta Edición, Editorial Alfaomega SA, México, 1998, Pág. 2.
3. Indecopi, NTP-ISO 5725- 1999 Exactitud (Veracidad y Precisión) de los Métodos y Resultados de Medición, capítulo 2.
4. ISO 1700:2004 Evaluación de la conformidad. Vocabulario y Principios Generales, capítulo 2.
5. Paulo Garbelotto, “Solventes Industriales Selección Formulación y Aplicación”, Primera Edición, Editorial Blucher, México, 2008, Pág. 20.
6. Montgomery Douglas, “Probabilidad y Estadística para Ingeniería”, Cuarta edición, Editorial Continental, México, 2005, Pág.263.
7. Zamora Rodríguez,”Procesos de Extracción de Metales Preciosos por Cianuración”, Informe Técnico, FIQT- UNI, 1995, Pág. 19.

## VI. ANEXOS

### ANEXO 1

#### Prueba de Grubbs

Dada una muestra aleatoria simple de tamaño  $n$  procedente de una población univariante,  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , podemos sospechar que una de sus observaciones, que forzosamente será la menor o la mayor de la muestra, es un dato atípico. Ante esta situación, el analista debe investigar la procedencia de ese dato, y como consecuencia de ello, eliminarlo de la muestra. La presencia de un valor anómalo puede alterar sensiblemente las conclusiones de un análisis estadístico. Como ayuda a la decisión sobre si un dato es o no atípico, se dispone de la prueba de Grubbs.

El contraste se plantea en los siguientes términos:

H0: "no hay datos atípicos en la muestra"

H1: "hay al menos un dato atípico".

Se hará uso del estadístico

$$G = \frac{\max abs(xi - X)}{S}$$

Siendo  $n$  el número de datos por analista,  $X$  la media y  $S$  la desviación típica muestral.

La región crítica de este contraste se puede obtener aproximadamente tomando como referencia la distribución  $t_{n-2}$  de Student con  $(n - 2)$  grados de libertad. Así, definiendo  $k$  tal que

$$\Pr ( t_{n-2} > k ) = \alpha / 2n$$

y, como es habitual, siendo  $\alpha = 0,05$  nuestro nivel de significación.

No se rechaza la hipótesis alternativa H0 de no existencia de dato atípico si  $G$  no excede de cierto valor crítico:

$$G < \frac{n-1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{k^2}{n-2+k^2}}$$

## ANEXO 2

### Prueba de Cochran

El criterio de Cochran aplica solamente cuando todas las desviaciones estándar se obtiene del mismo numero (n) de resultados de la prueba obtenidos bajo condiciones de repetibilidad.

Evalúa el valor más alto en un grupo de desviaciones estándar y es por lo tanto una prueba sesgada.

La prueba estadística de Cochran se realiza mediante el estadístico  $C_i$  que es calculado según la expresión:

$$C_i = \frac{S_{L\max}^2}{\sum_{i=1}^P S_{L_i}^2}$$

$$S_{L,i}^2 = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{X}_i)^2 \frac{1}{n-1}}$$

$S_{L\max}^2$  : es la varianza máxima en el grupo de analistas por nivel.

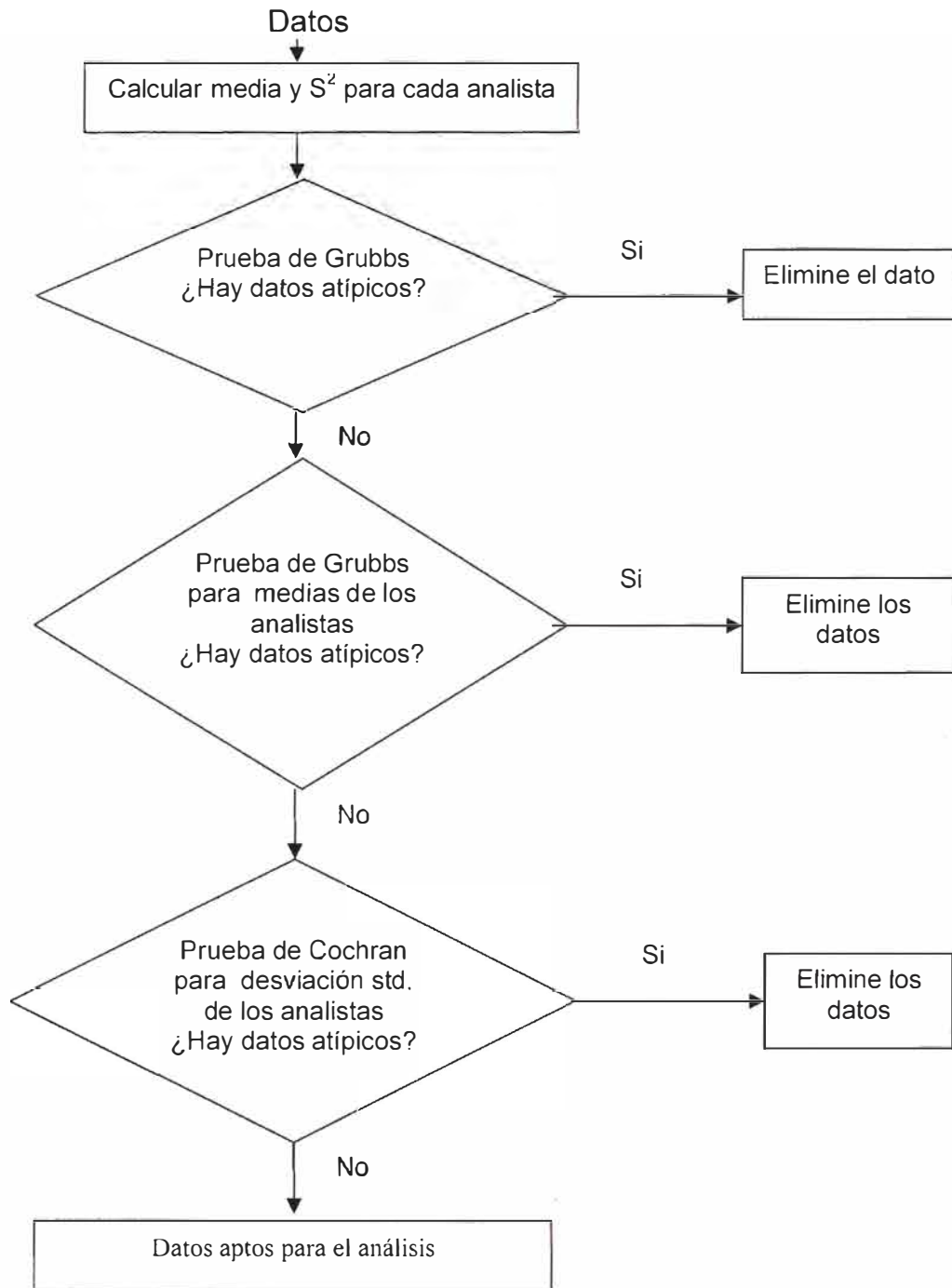
$S_L^2$  : Varianza de los datos de un analista por nivel.

P: numero de analistas.

Criterios:

Si el estadístico de la prueba es menor o igual al valor critico de 5% de Cochran los datos no presentan atipicidad.

**ANEXO 3**  
**DIAGRAMA DE SECUENCIA DE OPERACIONES**  
**EXAMEN CRÍTICO DE DATOS**



## ANEXO 4

### Prueba de Fisher

Evaluación de las varianzas  $\sigma_1^2$  y  $\sigma_2^2$  de dos distribuciones normales independientes. Se usará el estadístico F para realizar la prueba. Se busca probar que  $\sigma_1^2$  y  $\sigma_2^2$  son iguales.

Sea:  $x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n_1}$ , una muestra aleatoria de  $n_1$  observaciones de la primera población, siendo la varianza muestral 1:  $S_1^2$

Animismo:  $x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n_2}$ , muestra aleatoria de  $n_2$  observaciones de la segunda población, siendo la varianza muestral 2:  $S_2^2$

La varianza muestral  $S^2$  es el estimador (o estimador insesgado) de la varianza poblacional  $\sigma^2$ .

Entonces esta prueba sencilla para comparar la varianza de dos series de resultados se realiza mediante el valor experimental F definido mediante la expresión:

$$F_{\text{exp}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Es práctico situar en el numerador el valor más alto de manera que el cociente sea siempre superior a la unidad.

Si  $F_{\text{exp}} < F_{\text{crítico}}$  se concluye que no hay diferencia significativa de varianzas.

El  $F_{\text{crítico}}$  se obtiene de tablas con  $1-\alpha/2$ ,  $n_1$  y  $n_2$  como dato.



## ANEXO 5

### Prueba de T-student

Evaluación de una diferencia de medias  $\mu_1 - \mu_2$  de distribuciones normales varianzas  $\sigma_1^2$  y  $\sigma_2^2$  desconocidas. Se usara el estadístico t para realizar las pruebas. Se busca probar que  $\mu_1 - \mu_2 = 0$ .

Sea:  $x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n_1}$ , una muestra aleatoria de  $n_1$  observaciones de la primera población, siendo su media  $X_1$  y varianza  $S_1^2$  muestral.

Animismo:  $x_{11}, x_{12}, x_{13}, \dots, x_{1n_2}$ , muestra aleatoria de  $n_2$  observaciones de la segunda población, siendo su media  $X_2$  y varianza  $S_2^2$  muestral.

La media muestral es el estimador poblacional entonces la diferencia  $X_1 - X_2$  es el mejor estimador de la diferencia de las medias  $\mu_1 - \mu_2$ .

Se tienen dos casos:

Caso 1: Las varianzas de las dos distribuciones normales son desconocidas pero son iguales, es decir  $\sigma^2 = \sigma_1^2$  y  $\sigma_2^2$ .

Es decir previamente se ha comprobado que existe homogeneidad de varianzas entre dichos conjuntos de resultados.

Se calcula un valor experimental de T mediante la expresión:

$$T_{t \text{ exp}} = \frac{\text{abs}(X_1 - X_2)}{S^* \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Donde el valor de S es una ponderación entre las desviaciones estándar de los conjuntos comparados, que se obtiene mediante la ecuación:

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Para  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad.

### Prueba de T-student

Caso 2: Las varianzas de las dos distribuciones normales son desconocidas y no son iguales, es decir  $\sigma_1^2$  diferente  $\sigma_2^2$

$$T_{t \text{ exp}} = \frac{\text{abs}(X_1 - X_2)}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

Y los grados de libertad son:

$$g.l = \frac{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 + 1}} - 2$$

Los valores de  $T_{\text{exp}}$  se comparan con los valores tabulados y, en cualquier caso, siempre que  $\text{abs}(T_{\text{exp}}) < T_{(1-\alpha/2;n)}$  los resultados medidos comparados son estadísticamente equivalentes para el nivel de confianza elegido.

## ANEXO 6

### Prueba de Anderson-Darling

La mayoría de los métodos estadísticos asumen una distribución fundamental en la derivación de sus resultados y al asumir que una serie de datos siguen una distribución específica, estamos tomando un serio riesgo pues si la afirmación es errada.

La prueba de Anderson-Darling se basa en la comparación de la distribución de probabilidades acumulada empírica (obtenida de los datos) con la distribución de probabilidades acumulada teórica (definida por  $H_0$ ).

Se plantean las hipótesis:

$H_0$ : la variabilidad sigue una distribución normal.

$H_1$ : la variabilidad no sigue una distribución normal.

El estadístico de la prueba es denotado como  $A^2$ , y se obtiene mediante la expresión

$$A^2 = AD - n$$

Donde:

$$AD = \left(\frac{1}{n}\right) * \sum_{i=1}^n (1 - 2i) (\ln F(Z_i) + \ln(1 - F(Z_{n+1-i})))$$

$n$ : número de observaciones

$Z$ : variable aleatorio de normal estándar

$F(S_i)$ : distribución de probabilidades acumulada normal

El criterio de aceptación, para la hipótesis nula ( $H_0$ ) se acepta con un nivel de significancia  $\alpha$  si:

$$A^2_{\text{experimental}} \text{ es menor al } A^2_{\text{critico}} * \left(1 + \frac{0,75}{n} + \frac{2,25}{n^2}\right)$$

## ANEXO 7

**Prueba de Barlett**

La prueba de ji cuadrada de Bartlett permite saber, en función de la probabilidad, si la discrepancia entre varianzas fue dada por el azar o por otros factores de error no deseados por el experimentador.

La  $X^2$  de Bartlett se define matemáticamente con la ecuación siguiente:

$$X^2_{\text{Barlett}} = \frac{\left[ \ln \frac{\sum \delta^2(n-1)}{\sum (n-1)} \sum (n-1) \right] - \sum \ln \delta^2(n-1)}{1 + \frac{k+1}{3(k-1)(N-k)}}$$

Donde:

$X^2_{\text{bartlett}}$  = valor estadístico de esta prueba.

$\sigma^2$  = varianza.

$n$  = tamaño de la muestra del grupo.

$K$  = número de grupos participantes.

$N$  = tamaño total (sumatoria de las muestras).

Pasos:

1. Obtener el tamaño de la muestra ( $n$ ) y la varianza ( $\sigma^2$ ) de cada grupo.
2. Multiplicar la varianza de cada grupo por los grados de libertad y sumarlas:  $\sigma^2 (n - 1)$ .
3. Transformar la varianza de cada grupo en el logaritmo natural y multiplicarla por los grados de libertad de su grupo:  $\ln \sigma^2 (n - 1)$ .
4. Obtener la sumatoria de los grados de libertad de todos los grupos:  $\Sigma (n - 1)$ .
5. Obtener la sumatoria de los valores calculados:  $\Sigma \ln \sigma^2 (n - 1)$ .
6. Dividir la sumatoria de los productos de la varianza por los grados de libertad ( $\sigma^2 (n - 1)$ ) entre la sumatoria de los grados de libertad ( $\sigma (n - 1)$ ), transformar el resultado en logaritmo natural y multiplicarlo por la

**Prueba de Barlett**

Sumatoria de los grados de libertad:  $\ln \frac{\sum \delta^2(n-1)}{\sum (n-1)}$

7. Obtener la diferencia del paso 6 y 5.
8. Dividir la diferencia obtenida entre el factor de ajuste, el cual está en función del número de grupos que intervienen en el análisis estadístico:

$$1 + \frac{k+1}{3(k-1)(N-k)}$$

9. El valor obtenido corresponde al estadístico  $\chi^2$  cuadrada de Bartlett. Calcular los grados de libertad:  $g.l = K - 1$ .
10. Comparar el valor de  $\chi^2$  cuadrada de Bartlett con los valores críticos de la distribución de  $\chi^2$  cuadrada de Pearson.
11. Decidir si se acepta o rechaza la hipótesis.