

Evaluación del desempeño analítico del método gravimétrico para la cuantificación alúmina libre en CVG Venalum

Evaluation of the Analytical Performance of the Gravimetric Method for Free Alumina Quantification at CVG Venalum



Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac – Perú
 Riqchary, revista de investigación en ciencia y tecnología
 ISSN: 2810-8124 (en línea) / ISSN: 2706-543x
 Vol. 8 Núm. 1 (2026) - Publicado: 07/08/2026
doi.org/10.57166/riqchary/v8.n1.2026
 Páginas: 80- 88
 Recibido 23/05/2026 ; Aceptado 03/08/2026
<https://doi.org/10.57166/riqchary/v8.n1.2026.10>

Yinetzi Pacheco-Cañas

Universidad Politécnica Territorial del Estado Bolívar,
 Programa Nacional de Formación en Química. Ciudad
 Bolívar, Venezuela.

<https://orcid.org/0009-0007-7634-2778>

pachecoeliemar2002@gmail.com

Gilberto Rafael Lara

CVG Industria Venezolana de Aluminio (CVG Venalum),
 División de Laboratorio. Ciudad Guayana, Venezuela.

<https://orcid.org/0009-0005-1693-2309>

gilberto.lara@venalum.com.ve

José Castro-Soto

Universidad Politécnica Territorial del Estado Bolívar,
 Programa Nacional de Formación en Química. Ciudad
 Bolívar, Venezuela.

<https://orcid.org/0009-0009-5786-4743>

jlcastros78@gmail.com

Resumen— La investigación se enmarca en la optimización y el control de calidad de la industria del aluminio, abordando la necesidad de verificar la fiabilidad analítica en los laboratorios de CVG Venalum. Su objetivo general consistió en evaluar el desempeño analítico de un método gravimétrico para la cuantificación de alúmina libre en baños electrolíticos, utilizando un Material de Referencia Interno (MRI002). Metodológicamente, se adoptó un enfoque cuantitativo, de nivel descriptivo y diseño de campo, con un tamaño muestral de $N = 15$ réplicas. El procedimiento experimental contempló el contraste de Grubbs para valores atípicos, una prueba t de Student con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$) y un análisis de dispersión frente a registros históricos. Como sinopsis de los resultados, la caracterización determinó una concentración media de 3,67% con una desviación estándar de 0,117% y un coeficiente de variación de 3,188%, descartando anomalías estadísticas en el valor de 3,93% ($G = 2,222$). Asimismo, la prueba estadística ($t_{calc} = 1,9271 < t_{crit} = 2,1448$) no mostró diferencias significativas respecto al valor certificado de 3,53%. En conclusión, se confirmó la ausencia de sesgo analítico y se validó satisfactoriamente la exactitud y precisión del método gravimétrico, demostrando su idoneidad para el control rutinario industrial.

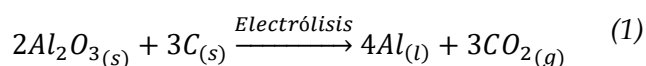
Palabras clave: alúmina libre, baños electrolíticos, desempeño analítico, método gravimétrico, validación.

Abstract— The research is framed within optimization and quality control in the aluminum industry, addressing the need to verify analytical reliability in CVG Venalum laboratories. Its general objective consisted of evaluating the analytical performance of a gravimetric method for the quantification of free alumina in electrolytic baths, using an Internal Reference Material (MRI002). Methodologically, a quantitative approach of a descriptive level and field design was adopted, with a sample size of $N = 15$ replicas. The experimental procedure included Grubbs' test for outliers, Student's t -test with a 95% confidence level ($\alpha = 0,05$), and a dispersion analysis compared against historical records. As a synopsis of the results, the characterization determined a mean concentration of 3.67% with a standard deviation of 0.117% and a coefficient of variation of 3.188%, ruling out statistical anomalies in the value of 3.93% ($G = 2,222$). Likewise, the statistical test ($t_{calc} = 1,9271 < t_{crit} = 2,1448$) showed no significant differences with respect to the certified value of 3.53%. In conclusion, the absence of analytical bias was confirmed, and the accuracy and precision of the gravimetric method were satisfactorily validated, demonstrating its suitability for routine industrial control.

Keywords: analytical performance, electrolytic baths, free alumina, gravimetric method, validation.

1 INTRODUCCIÓN

El aluminio es el elemento metálico más abundante de la corteza terrestre. Se le encuentra en la naturaleza formando silicatos, tales como micas y feldespatos, hidróxido y óxidos como la (bauxita) y como criolita (Na_3AlF_6) [1]. Para la obtención de aluminio metálico (Al), se emplea alúmina calcinada (óxido de aluminio, Al_2O_3) mediante un proceso industrial estándar de reducción electrolítica conocido como el proceso Hall-Héroult [2], [3] (ver Ecuación 1).



El Al_2O_3 se disuelve en criolita fundida (Na_3AlF_6) que conduce eficientemente la corriente eléctrica. El catión Al^{3+} se reduce a aluminio metálico en el cátodo (hierro recubierto con carbono). Se emplean varillas de grafito como ánodos, que se consumen durante el proceso electrolítico por la producción de dióxido de carbono (CO_2) [4]. Es necesario destacar que la alúmina calcinada (Al_2O_3) es un compuesto de gran relevancia en diversos sectores como la metalurgia y la electrónica. Sin embargo, la presencia de contaminantes puede comprometer significativamente sus características y desempeño. En este contexto, se hace necesario evaluar su pureza [2], [3].

Específicamente en la industria del aluminio primario, específicamente en el proceso de reducción electrolítica llevado a cabo en CVG Venalum, el control de la composición química de los baños electrolíticos es determinante para la eficiencia del sistema. Al respecto, Sánchez y Mendoza [5] señalan que desviaciones en los parámetros químicos y aditivos del electrolito, como el fluoruro de aluminio (AlF_3) impactan de forma directa en el balance energético y en la eficiencia de corriente de las celdas, comprometiendo la estabilidad de la operación si no se mantiene un control riguroso de la alúmina.

Uno de los parámetros de mayor impacto es la alúmina libre, cuya concentración debe mantenerse en rangos estrictos para evitar inestabilidades en las celdas. Según Grjotheim y Welch [6] el diseño operativo exige mantener la alúmina disuelta en un rango estrecho del 2 al 5%. Una baja concentración altera la química de la interfase del ánodo, reduciendo drásticamente la eficiencia debido a la aparición del efecto anódico. En contraposición, una alta concentración sobrepasa el límite de solubilidad en la criolita, acumulando sedimentos sólidos pesados en la base del crisol que alteran el flujo de las corrientes magnéticas y deterioran la estabilidad física

de la celda.

Históricamente, en la División de Laboratorio de CVG Venalum se ha empleado un método gravimétrico para esta determinación; sin embargo, el problema se manifiesta ante la ausencia de un protocolo de verificación actualizado que respalde estadísticamente la veracidad de los resultados generados internamente. Si este vacío técnico persiste, se corre el riesgo de operar bajo datos con sesgos no detectados, lo que afectaría directamente la toma de decisiones en la alimentación de las celdas y, por ende, incrementaría el consumo energético y elevación de costos operativos. Según Haupin [7] las desviaciones en la concentración de alúmina libre alteran la conductividad del baño, incrementando la resistencia óhmica y el sobrevoltaje en los electrodos. Este fenómeno provoca un aumento drástico en el consumo de kilovatios-hora por tonelada de aluminio (kWh/t.Al), lo que genera un impacto financiero directo y adverso en la estructura de costos operativos de la planta de reducción.

Las consecuencias de no resolver esta incertidumbre recaerían no sólo en la eficiencia de la División de Laboratorio, sino en la rentabilidad estratégica de la empresa. Aunque se han mantenido controles de rutina, esta investigación constituye el esfuerzo formal por validar el método mediante el uso de un Material de Referencia Interno (MRI) y herramientas estadísticas de contraste, garantizando que el dato analítico sea una representación fiel de la realidad del proceso. Desde la perspectiva de la metrología química, la utilización de materiales con valores certificados es un pilar fundamental para asegurar la confiabilidad analítica. Al respecto, la ISO 33 [8], establece que el empleo de materiales de referencia constituye el estándar de oro y la práctica de referencia para evaluar de manera objetiva el sesgo de un laboratorio, determinar la veracidad del proceso de medición y garantizar la trazabilidad metrológica de los métodos analíticos frente a patrones internacionales.

Para dar respuesta a las necesidades analíticas, la presente investigación se establece como objetivo principal evaluar un método gravimétrico para la determinación de alúmina libre en baños electrolíticos, utilizando como base de estudio un Material de Referencia Interno (MRI) en las instalaciones de CVG Venalum. Para alcanzar esta meta, el abordaje metodológico se divide en dos fases fundamentales: en primer lugar, se procederá a determinar experimentalmente la concentración de alúmina libre en el MRI mediante el análisis gravimétrico

. A partir de estos datos, la fase subsiguiente consistirá en evaluar los parámetros de desempeño del método. La precisión se analizará mediante estadística descriptiva y representaciones gráficas (diagramas de caja), contrastando la dispersión de los datos experimentales con reportes históricos del laboratorio y los criterios de la norma COVENIN 2898 [9]. Por su parte, la exactitud se verificará mediante la aplicación de la prueba *t* de Student para una muestra.

Por su parte, la optimización del proceso de reducción electrolítica del aluminio exige un riguroso control de la composición química del baño, donde la concentración de alúmina libre constituye un parámetro crítico para garantizar la estabilidad térmica y operativa de las celdas. Thonstad et al. [10], explican que la tasa de disolución y el límite de solubilidad de la alúmina en la criolita fundida gobiernan la estabilidad físico-química del electrolito. Una concentración que exceda el punto de saturación de la mezcla líquida, precipitando partículas no disueltas en la base de la celda, lo que altera las líneas de campo magnético y disminuye la eficiencia del proceso.

En este contexto, la presente investigación se justifica bajo las siguientes dimensiones, desde el punto de vista operativo, proporciona a la División de Laboratorio de CVG Venalum, una herramienta analítica con veracidad comprobada. Esto asegura que las decisiones tomadas en las líneas de producción se basen en datos técnicamente confiables, minimizando la incertidumbre en la medición y permitiendo un control más preciso sobre la alimentación de alúmina en el proceso *Hall-Héroult*. En cuanto a términos económicos, previene desviaciones operativas que podrían derivar en un consumo excesivo de energía o en la inestabilidad de las celdas, lo cual se traduce en una reducción de costos operativos y en la preservación de la vida útil de los equipos. Según Ramírez y Solano [11], la eficiencia energética global en la electrólisis del aluminio depende del mantenimiento de las variables fisicoquímicas del baño. Desviaciones en estos parámetros alteran la conductividad y elevan el consumo específico de potencia, por lo que disponer de metodologías de ensayo validadas es una condición crítica para evitar sobrecostos por inestabilidad térmica en los sistemas de producción.

Para la verificación metrológica, el contraste de hipótesis se orienta a demostrar la equivalencia y exactitud del procedimiento analítico evaluado. En ese sentido, se formuló un contraste de hipótesis de una muestra, donde la hipótesis nula (H_0) establece que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media experimental y el valor de referencia certificado, postulando así la equivalencia estadística del método.

Dado el enfoque de validación metrológica de este estudio, la conclusión deseada se alcanza al demostrar que no hay evidencia suficiente para rechazar H_0 . Por el contrario, la hipótesis alternativa (H_a) sostiene que sí existe una diferencia estadísticamente significativa entre ambos valores, lo cual indicaría la presencia de un sesgo y obligaría al rechazo de la hipótesis de partida.

En cuanto al marco metodológico de la investigación, esta se vincula al enfoque cuantitativo. Según Hernández-Sampieri, et al., [12], este paradigma se basa en la recopilación y el análisis de datos numéricos para probar hipótesis, establecer patrones y predecir resultados mediante herramientas matemáticas y estadísticas. La investigación se centra en la medición precisa de la masa de alúmina libre y el posterior procesamiento estadístico de los resultados para determinar parámetros de calidad, permitiendo un análisis objetivo de la validez del método gravimétrico a través de magnitudes cuantificables.

En cuanto al nivel de la investigación, se define como descriptiva. Según Arias [13], este tipo de estudios consiste en la caracterización de un hecho, fenómeno, individuo o grupo, con el fin de establecer su estructura o comportamiento. En este sentido, la investigación busca detallar con precisión las propiedades de exactitud y precisión del método gravimétrico en baños electrolíticos, sin pretender manipular variables de causa-efecto, sino estableciendo una relación de equivalencia estadística.

Finalmente, para el diseño de la investigación, se empleó un diseño de campo. Según Arias [13], son aquellas en que la recolección de datos directamente de los sujetos investigados, o de la realidad donde ocurren los hechos (datos primarios), sin manipular o controlar variable alguna, es decir, el investigador no altera las condiciones existentes. En este sentido, la investigación es de campo debido que los datos obtenidos son provenientes del MRI de baño electrolítico, es decir, se obtienen directamente de la realidad operativa en la planta de CVG Venalum.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material de Referencia y Trazabilidad

Para el proceso de verificación del método gravimétrico, se utilizó un Material de Referencia Interno (MRI) de baño electrolítico, identificado bajo el código MRI002 y suministrado por la División de Laboratorio de CVG Venalum. Este estándar interno presenta una concentración promedio certificada de alúmina libre del 3,53%, con una incertidumbre (expresada como desviación estándar) de $\pm 0,023\%$ [14]. El uso de este MRI garantiza la

trazabilidad analítica necesaria para evaluar los parámetros de exactitud y precisión exigidos en la empresa.



Fig. 1. Muestras del Material de Referencia Interno de baño electrolítico (MRI002) [14].

2.2 Población, Muestra y Muestreo

2.2.1 Población

Para efectos de esta investigación, la población o universo de estudio estuvo conformada por la totalidad del lote disponible del Material de Referencia Interno de baño electrolítico (código MRI002) en la División de Laboratorio de CVG Venalum.

2.2.2 Muestra y Tamaño Muestral

La muestra analítica se dividió en datos experimentales e históricos. Para el análisis experimental (Grupo 1), se extrajo una muestra constituida por quince réplicas ($N=15$) independientes del MRI002. La delimitación de este tamaño muestral obedeció a las restricciones operativas y logísticas asociadas a la disponibilidad y agotamiento de reactivos específicos en el laboratorio durante la fase experimental. Por su parte, para evaluar comparativamente la precisión del método, se incluyeron dos conjuntos de datos históricos (Grupos 2 y 3), conformados por nueve mediciones ($N=9$) cada uno. La justificación metodológica para la inclusión de estos grupos radica en que representan los últimos análisis de control interno realizados al MRI002 previos a este estudio, los cuales fueron estructurados bajo un diseño inter-analista (dos analistas independientes). Esta data permite contrastar la dispersión actual frente al desempeño humano y operativo histórico del laboratorio.

2.2.3 Muestreo

La técnica empleada correspondió a un muestreo aleatorio simple, dictaminado por la operatividad y los recursos del laboratorio. La extracción de 1,0 g del MRI002 se realizó de manera sistemática a partir del lote previamente homogeneizado, garantizando que cada réplica analizada representara fielmente las características

físico-químicas del material certificado bajo las condiciones controladas de la instalación.

2.3 Determinación de alúmina libre [14], [15].

2.3.1 Procedimiento experimental

Utilizando una balanza analítica (Mettler Toledo, AG245) se pesó aproximadamente 1,0 g de MRI002 (m_m). La muestra se transfirió a un vaso de precipitados de 250 mL y se le adicionó 30 mL de cloruro de aluminio ($AlCl_3$) al 30%, consecutivamente la mezcla se digirió a una temperatura moderada bajo campana de extracción de gases, sobre una plancha de calentamiento (Corning, PC 620), procurando alcanzar casi la sequedad sin evaporar completamente el líquido.

Una vez finalizada la digestión, se filtró por gravedad en caliente empleando papel de filtro (Whatman, N° 540). El residuo se lavó repetidamente con agua destilada caliente hasta eliminar completamente los iones cloruro (Cl^-), cuya ausencia en el filtrado se verificó mediante la adición de unas gotas de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,1 M; la formación de un precipitado blanco de cloruro de plata ($AgCl$) indicaría su presencia.

A continuación, el papel de filtro con la muestra se introdujo en un crisol de Gooch a peso constante, previamente secado en un horno (FURNATROL, 53600) a $100^\circ C$ y pesado (m_1). Posteriormente, el conjunto se incineró con un mechero de Bunsen a llama mediana y luego se calcinó en mufla a $1000^\circ C$ durante 45 minutos. Tras la calcinación, el crisol con el residuo se dejó enfriar en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente antes de ser pesado nuevamente (m_2) (ver Fig. 2). Finalmente, se calculó el porcentaje de alúmina calcinada (ver Ecuación 2).

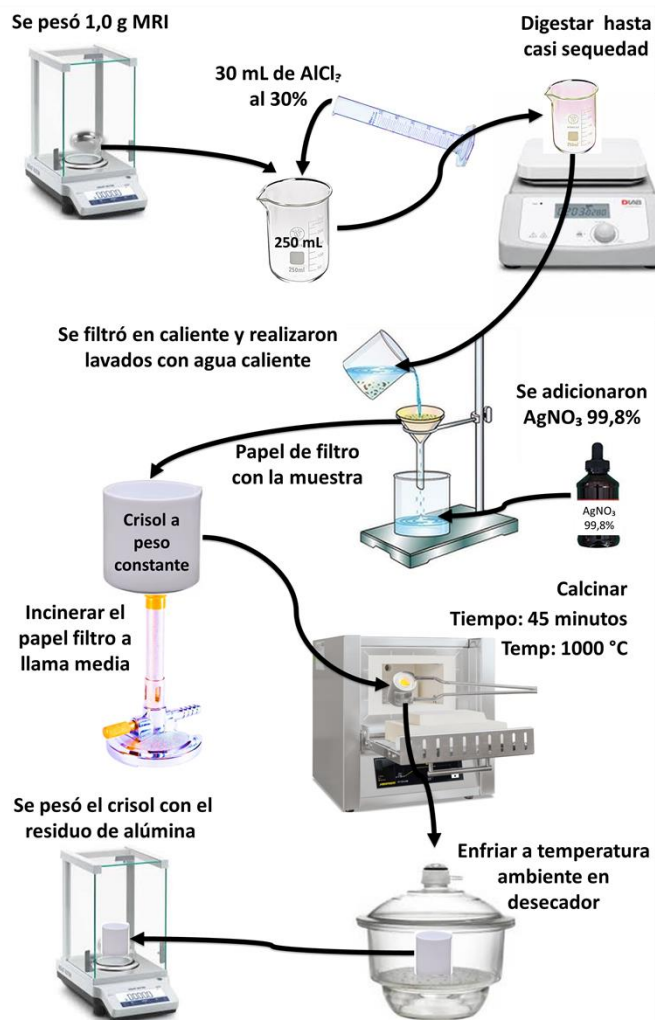


Fig. 2. Etapas del tratamiento del proceso de alúmina libre en baño electrolítico.

2.3.2 Cálculos

$$\%_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_m} \times 100 \quad (2)$$

Dónde	$\%_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Porcentaje de alúmina calcinada.
:		
	m_1 :	Masa del crisol vacío en gramos.
	m_2 :	Masa del crisol más residuo calcinado en gramos.
	m_m :	Masa de la muestra en gramos.

2.4 Tratamiento y Análisis Estadístico

Los resultados obtenidos se procesaron mediante *Microsoft Excel*, empleando la media aritmética ($\bar{x}$) y la desviación estándar (s) como indicadores de tendencia central y dispersión, respectivamente. Para la evaluación de la exactitud y la detección de posibles errores

sistemáticos, se aplicó la prueba estadística t de *Student*. Este contraste de hipótesis permitió determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores experimentales y el valor certificado del Material de Referencia Interno (MRI), bajo un nivel de confianza al 95%.

2.4.1 Media ($\bar{x}$)

2.4.1.1 Fundamentos

También llamada promedio, se obtiene dividiendo la suma de las mediciones de las réplicas entre el número total de mediciones realizadas en el conjunto. Se utiliza para reportar cuál se considera el valor más representativo de un conjunto de mediciones (Skoog, et al., 2015), (Miller & Miller, 2002) (ver Ecuación 3).

2.4.1.1 Cálculos

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

Dónde: $\bar{x}$: Media muestral.
 x_i : Valor numérico obtenido de la medida.
 n : Número de mediciones realizadas.

2.4.2 Desviación estándar muestral (s)

2.4.2.1 Fundamentos

La desviación estándar representa el grado de variabilidad (o dispersión). Es una estimación de la precisión basada en las desviaciones de datos individuales con respecto a la media de una muestra de datos (Skoog, et al., 2015), (Miller & Miller, 2002). Para un conjunto de N mediciones es posible calcular N desviaciones independientes de la variable con respecto a algún número de referencia. Pero si el número de referencia elegido es la media estimada ($\bar{x}$), la suma de las desviaciones individuales (conservando los signos) debe totalizar necesariamente cero y así los valores de $n - 1$ desviaciones son adecuados para definir el n -ésimo valor. Es decir, sólo hay $n - 1$ desviaciones independientes de la media; cuando se han seleccionado $n - 1$ valores, el último está predeterminado. En efecto, se ha usado un grado de libertad de los datos al calcular la media, dejando $n - 1$ grados de libertad para calcular la precisión. Como resultado, la desviación estándar estimada s de un conjunto finito de datos experimentales (por lo general $n < 30$) se aproxima más estrechamente a σ si el número de grados de libertad se sustituye por n ($n - 1$ se ajusta para la diferencia entre $\bar{x}$ y σ) (Christian, 2009) (ver Ecuación 4).

2.4.2.2 Cálculos

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

Dónde: s : Desviación estándar muestral (s).
 $x_i - \bar{x}$: Desviación di del valor x_i de la media muestral.
 $n - 1$: Número de grados de libertad.

2.4.3 Prueba t *Student* de una muestra.

Es una distribución de probabilidad continua que se utiliza ampliamente en inferencia estadística. Es utilizada para decidir si un valor experimental equivale a un “valor teórico”, “valor verdadero” o “valor aceptado” son idénticos dentro de un nivel de confianza dado [16]. La prueba es utilizada para determinar si la media de una muestra es estadísticamente diferente de una media poblacional conocida [18] (ver Ecuación 5).

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \quad (5)$$

Dónde: t : Distribución t de *Student*.
 $\bar{x}$: Media muestral.
 μ : Valor Teórico.
 s : Desviación estándar muestral.
 N : Tamaño de la muestra.

Tras obtener el estadístico de prueba ($t_{\text{calculado}}$), se determinó el valor crítico ($t_{\text{crítico}}$) mediante la distribución t de *Student*, considerando un nivel de significancia $\alpha = 0,05$ y $n - 1$ grados de libertad. El criterio de decisión para evaluar la exactitud se fundamentó en el contraste directo entre ambos valores; de esta manera, si $|t_{\text{calculado}}| \leq t_{\text{crítico}}$, no existe evidencia estadística suficiente para rechazar la hipótesis nula (H_0). El cumplimiento de esta condición permite concluir que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre el promedio experimental y el valor certificado del material de referencia [19].

2.4.4 Coeficiente de variación (CV%) o Desviación relativa estándar (RSD)

Fundamentos

La desviación estándar se expresa algunas veces como la desviación relativa estándar (RSD), que simplemente es la desviación estándar expresada como fracción de la media; por lo regular se expresa como porcentaje de la media ($\%_{\text{RSD}}$), la cual se le denomina coeficiente de

variación (CV%) (Christian, 2009). Es una medida de variabilidad relativa que expresa la magnitud de la desviación estándar como un porcentaje de la media (Araya, 2004), (Miller & Miller, 2002). Se utiliza para comparar variabilidad entre dos o más variables que se miden en diferentes unidades o cuya media es muy diferente (Araya, 2004). Los errores relativos se utilizan con frecuencia al comparar las precisiones de los resultados que tienen diferentes unidades o magnitudes y resultan de nuevo importantes en los cálculos de la propagación de errores (Miller & Miller, 2002). Evidentemente, cuanto mayor sea el coeficiente de variación, mayor dispersión tendrán los datos (Gorgas, et al., 2011) (ver Ecuación 6).

Cálculos

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (6)$$

Dónde: RSD: Desviación relativa estándar o Coeficiente de variación (CV%).
 s : Desviación estándar muestral.
 $\bar{x}$: Media muestral.

2.4.5 Contraste de Grubbs

Fundamentos

Es muy frecuente encontrarse con la situación en que uno (o posiblemente más) de los resultados que se obtienen de un conjunto de medidas difiera del resto de forma inexplicable. Por esta razón estas medidas se denominan resultados anómalos (*outliers*) [17]. Las pruebas de datos anómalos estiman la probabilidad del evento de que un dato tan extremo se haya originado por efecto del error aleatorio [23]. El contraste de Grubbs, compara la desviación entre el valor sospechoso y la media muestral, con la desviación estándar de la muestra. Si el valor de G calculado supera al valor crítico, se rechaza la hipótesis de que el dato sospechoso no es anómalo. Es decir, se acepta que el valor es anómalo [17] (ver Ecuación 7).

Cálculos

$$G = \frac{|Valor\ sospechoso - \bar{x}|}{s} \quad (7)$$

Dónde: G : Cociente de Grubbs.
 $\bar{x}$: Media muestral.

s: Desviación estándar muestral.

2.5 Aspectos Éticos

El estudio se centró en la evaluación analítica de un material inerte (MRI002) y no involucró la participación de seres humanos, por lo cual no fue requerida la evaluación por un comité de bioética ni el consentimiento informado. El tratamiento de los datos experimentales e históricos se realizó bajo criterios de estricta reserva técnica. Finalmente, se declara la ausencia de conflictos de interés; el acceso a la infraestructura analítica respondió a un marco de cooperación técnico-académica sin financiamiento externo condicionado, garantizando total independencia y objetividad en la verificación del método.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados descriptivos del MRI002

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante el método gravimétrico aplicado a quince réplicas del MRI002. La Tabla 1 detalla los parámetros de pesaje, incluyendo la masa de la muestra analizada y el peso de los crisoles antes y después del proceso térmico. La concentración final de alúmina libre se obtuvo por diferencia de pesada tras el proceso de calcinación.

TABLA 1

Resultados experimentales de la cuantificación de alúmina libre en el Material de Referencia MRI002

Rep.	Muestra (g)	Crisol Vacío (g)	Crisol + Muestra (g)	Al_2O_3 (%)
1	1,0000	80,7205	80,7560	3,55
2	1,0000	79,4168	79,4513	3,45
3	1,0000	80,7205	80,7578	3,73
4	1,0000	101,9618	101,9985	3,67
5	1,0003	97,0046	97,0405	3,59
6	1,0004	94,6099	94,6470	3,71
7	1,0000	80,7183	80,7542	3,59
8	1,0009	79,4148	79,4502	3,54
9	1,0007	80,7189	80,7582	3,93
10	1,0001	101,9609	101,9986	3,77
11	1,0003	97,0016	97,0393	3,77
12	1,0002	107,4325	107,4698	3,73
13	1,0003	94,6090	94,6456	3,66

14	1,0003	101,9627	101,9998	3,71
15	1,0002	107,4301	107,4670	3,69

Fuente: Elaboración propia basada en registros de laboratorio (2024).

En cuanto a la distribución visual (*Boxplot*) de alúmina libre (Al_2O_3) de los conjuntos de datos (Grupo 1, Grupo 2 y Grupo 3) (ver Fig. 3). El Grupo 1 exhibe una mediana de 3,55% con una amplitud intercuartílica mayor (caja ancha entre 3,45% y 3,67%) y la presencia de un posible valor atípico (*outlier*) cercano (3,93%). Por su parte, el Grupo 2 muestra una mediana de 3,57% con una dispersión sumamente reducida, evidenciada por una caja estrecha y bigotes cortos. Un comportamiento similar se observa en el Grupo 3, cuya mediana se ubica en 3,54%, manteniendo una agrupación compacta de las mediciones y ausencia de valores atípicos.

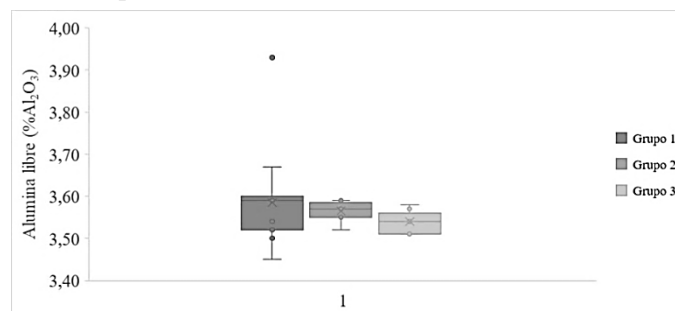


Fig. 3. Distribución de la concentración de alúmina libre (Al_2O_3) obtenida por el método gravimétrico en el MRI002.

Al aplicar el contraste de Grubbs al valor sospechoso de 3,93% (correspondiente a la réplica 9), se obtuvo un estadístico calculado de $G = 2,222$. Dado que este resultado es inferior al valor crítico tabulado ($G_{\text{crítico}} = 2,549$ para un nivel de confianza del 95%, $P = 0,05$), no se dispone de evidencia estadística suficiente para catalogarlo como un error atípico. En consecuencia, el resultado de 3,93% no se considera un dato anómalo (*outlier*) y se conserva dentro del conjunto de datos válidos para la evaluación de la exactitud y precisión del método analítico.

3.2 Evaluación de la Exactitud

La evaluación del MRI002 determinó una concentración media de 3,67% con una desviación estándar de 0,117%. Para verificar la exactitud del método gravimétrico, se aplicó una prueba *t* de Student comparando esta media experimental con el valor certificado de 3,53%. El análisis arrojó un estadístico $t_{\text{calculado}} = 1,9271$, el cual resultó inferior al valor crítico de 2,1448 ($\alpha = 0,05$; 14 grados de libertad) (ver TABLA 2). En consecuencia, no existe evidencia estadística suficiente

para rechazar la hipótesis nula (H_0), lo que demuestra que no hay diferencias significativas entre ambos valores. Esto confirma la ausencia de sesgo analítico y valida la exactitud del método propuesto respecto al estándar de CVG Venalum.

TABLA 2

Contraste de hipótesis (t de *Student*) para la verificación de la exactitud del método mediante el análisis del MRI002.

Material	G.L.	$\bar{x}$ (%)	s (%)	μ (%)	t_{calc}	t_{crit}
MRI002	14	3,67	0,117	3,53	1,9271	2,1448

3.3 Evaluación de la Precisión

Con el propósito de analizar la variabilidad de las mediciones, los datos obtenidos en el presente estudio (Grupo 1) se contrastaron estadísticamente con los registros históricos documentados en el Informe de Ensayo N° 699 (Grupos 2 y 3). El Grupo 1 arrojó una media de 3,67% con una desviación estándar de 0,117%. En contraste, los Grupos 2 y 3 presentaron medias similares entre sí (3,53% y 3,54%, respectivamente) y desviaciones estándar notablemente menores (0,025% y 0,026%) (ver TABLA 3). Esto revela una mayor consistencia y menor dispersión en las mediciones de los Grupos 2 y 3 en comparación con el Grupo 1. Al comparar estos resultados con la COVENIN 2898 [9], se confirma que la precisión lograda se mantiene dentro de los rangos técnicos aceptables para el control de materiales en la industria del aluminio. El análisis del Grupo 1 fue un poco más variable (menos repetible) que la serie histórica del laboratorio, pero sigue cumpliendo perfectamente con el rigor estadístico y técnico aceptable ($< 5\%$) para validar la precisión del método gravimétrico ante los estándares de CVG Venalum.

TABLA 3

Estadísticos descriptivos de la concentración de alúmina libre por grupo de análisis en MRI002.

Grupo	Fecha	N	$\bar{x}$ (%)	s (%)	CV%
1	28/12/2024	15	3,67	0,117	3,188
2	23/11/2023	09	3,53	0,025	0,708
3	23/11/2023	09	3,54	0,026	0,734

CONCLUSIONES

La caracterización del MRI002 evidenció una mayor dispersión respecto a los datos históricos y un posible valor atípico de 3,93% de alúmina libre; sin embargo, el contraste de Grubbs descartó anomalías estadísticas,

garantizando la validez e integridad de las quince réplicas. Asimismo, la prueba t de Student confirmó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre la media experimental y el valor certificado ($t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$), lo que demuestra la ausencia de sesgo analítico. Adicionalmente, la evaluación de la precisión demostró que, a pesar de una mayor variabilidad en el Grupo 1 ($CV\% = 3,188\%$) frente a los registros históricos ($< 1\%$), el método cumple satisfactoriamente con los criterios técnicos aceptables conforme a la norma COVENIN 2898. En consecuencia, se da cumplimiento al objetivo general y se valida la hipótesis de la investigación, confirmando que el método gravimétrico evaluado es exacto, confiable y apto para el control rutinario de alúmina libre en los baños electrolíticos de CVG Venalum.

REFERENCIAS

- [1] A. F. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, México: Limusa-Wiley, 1969.
- [2] R. Chang y K. Goldsby, Química, Duodécima ed., México, D. F.: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V., 2017.
- [3] Possehl, «Alúmina Calcinada,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.possehl.mx/industrias/refractarios/alumina-calcinada/>. [Último acceso: 04 12 2024].
- [4] M. Rizzotto, Diccionario de Química General e Inorgánica, Primera ed., Rosario - Argentina: Corpus Editorial y Distribuidora, 2007.
- [5] O. Sánchez y J. Mendoza, «Comportamiento del consumo de fluoruro de aluminio en el proceso de reducción en la empresa CVG-Venalum, Venezuela,» Universidad, Ciencia y Tecnología., vol. X, n° 39, pp. 115-120, 2006.
- [6] K. Grjotheim y B. J. Welch, Aluminium smelting technology, Aluminium Verlag, 1988.
- [7] W. Haupin, «Chemical principles of aluminum reduction cells,» 1998. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/314203919_Principles_of_Aluminum_Electrolysis. [Último acceso: 20 Mayo 2026].
- [8] ISO 33, «Reference materials — Good practice in the use of reference materials,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.iso.org/standard/46212.html>. [Último acceso: 21 Mayo 2026].
- [9] COVENIN 2898, «Alúmina Calcinada: Grado metalúrgico,» FONDONORMA, Caracas, 1992.

- [10] J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hríb बढती, H. Kvande y Å. Sterten, *Aluminium electrolysis: the chemistry of the Hall-Héroult process (Electrólisis del aluminio: la química del proceso Hall-Héroult)*, Aluminium Verlag, 2001.
- [11] J. F. Ramírez y E. Solano, «Análisis de la eficiencia energética y control de variables en el proceso de reducción de aluminio primario,» *Revista de Ingeniería e Innovación Industrial*, vol. VI, nº 2, p. 45 a la 53., 2018.
- [12] R. Hernández-Sampieri, C. Fernández y M. Baptista, *Metodología de la Investigación*, Sexta ed., Ciudad de México: McGraw-Hill / Interamericana Editores, S.A. de C.V., 2014.
- [13] F. Arias, *El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica*, Sexta ed., Caracas: Episteme, 2012.
- [14] T. Alvarado y G. Lara, «Informe de Ensayo de Laboratorio 699,» CVG Venalum, Ciudad Guayana, 2023.
- [15] MQ-ESP-026, «Determinación de alúmina calcinada en muestra de alumina secundaria, Alúmina recuperada y Baño Electrolítico,» CVG Venalum C.A., Ciudad Guayana, 2006.
- [16] D. Skoog, D. West, F. Holler y S. Crouch, *Fundamentos de química analítica*, Novena ed., México, D.F.: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., 2015.
- [17] J. N. Miller y J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Cuarta ed., Madrid: Pearson Educación S.A., 2002.
- [18] G. D. Christian, *Química Analítica*, Sexta ed., México: McGraw-Hill/Interamericana editores, S. A. de C. V, 2009.
- [19] QuestionPro, «Prueba t: Qué es, ventajas y pasos para realizarla,» 2024. [En línea]. Available: <https://www.questionpro.com/blog/es/prueba-t-de-student/>. [Último acceso: 10 Diciembre 2024].
- [20] W. Mendenhall, R. J. Beaver y B. M. Beaver, *Introducción a la probabilidad y estadística.*, Cengage Learning., 2019.
- [21] C. Araya, *Estadística para laboratorista químico*, San José: Editorial de la Universidad de Costa Rica, 2004.
- [22] J. Gorgas, N. Cardiel y J. Zamora, «Estadística básica para estudiantes de ciencias,» Madrid, 2011.
- [23] D. A. Ahumada , C. Paredes, J. Abella y I. González, «Validación de métodos en análisis químico

cuantitativo,» Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Bogotá, 2023.

BIOGRAFÍAS

Yinetzi Pacheco-Cañas. Técnico Superior Universitario en Química egresada del Programa Nacional de Formación en Química (PNFQuímica) en la Universidad Politécnica Territorial del Estado Bolívar (UPTBolívar). Actualmente, ejerce como Auxiliar Docente en el PNFQuímica y cursa la Licenciatura en Química.

Gilberto Rafael Lara . Licenciado en Química con 38 años de trayectoria en el sector industrial. Actualmente se desempeña como Especialista Químico en CVG Venalum (Ciudad Guayana, Venezuela). Su trabajo se centra en la revisión, actualización y validación de métodos de ensayo para materias primas de la industria del aluminio. Cuenta con experiencia en cooperación técnica internacional con la empresa R&D Carbon (Suiza), enfocado en la estandarización del método para la determinación del índice de calcinación por rayos X en ánodos cocidos.

José Castro-Soto. Licenciado en Química egresado de la Universidad De Oriente. *Magister Scientiarum* en Ciencias de la Educación (UNESR). Ha sido jefe de la División de Laboratorio (Gerencia de Control de Calidad – HidroBolívar C.A.). Con más de 15 años de experiencia en la educación universitaria. Actualmente, se desempeña como Jefe del Departamento del Programa Nacional de Formación en Química (PNFQuímica) en la Universidad Politécnica Territorial del Estado Bolívar (UPTBolívar).