



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Estudios de Postgrado
Maestría en Artes en Estadística Aplicada

**DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE VARIANZA APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO, MODIFICANDO
TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA, PARA ESTIMAR SUS CONDICIONES
ÓPTIMAS DE FUNCIONAMIENTO**

William Eduardo Fagiani Cruz

Asesorado por el Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
Co-asesorado por la Mtra. Mayra Maritza Quemé Peña

Guatemala, marzo de 2018

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE VARIANZA APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO, MODIFICANDO
TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA, PARA ESTIMAR SUS CONDICIONES
ÓPTIMAS DE FUNCIONAMIENTO**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

WILLIAM EDUARDO FAGIANI CRUZ

ASESORADO POR EL DR. ADOLFO NARCISO GRAMAJO ANTONIO
CO-ASESORADO POR LA MTRA. MAYRA MARITZA QUEMÉ PEÑA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

MAESTRO EN ARTES EN ESTADÍSTICA APLICADA

GUATEMALA, MARZO DE 2018

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

| | |
|------------|--|
| DECANO | Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco |
| VOCAL I | Ing. Angel Roberto Sic García |
| VOCAL II | Ing. Pablo Christian de León Rodríguez |
| VOCAL III | Ing. José Milton de León Bran |
| VOCAL IV | Br. Oscar Humberto Galicia Nuñez |
| VOCAL V | Br. Carlos Enrique Gómez Donis |
| SECRETARIA | Inga. Lesbia Magalí Herrera López |

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL DE DEFENSA

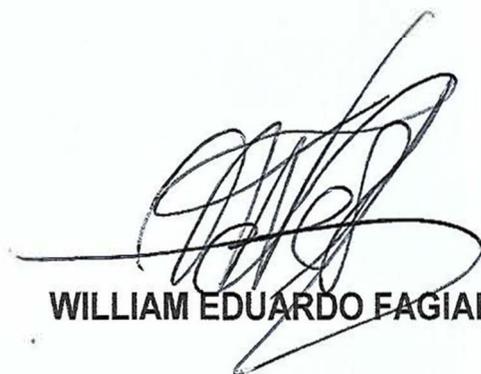
| | |
|------------|---|
| DECANO | Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco |
| EXAMINADOR | Dra. Mayra Virginia Castillo Montes |
| EXAMINADOR | Mtro. Edwin Adalberto Bracamonte Orozco |
| EXAMINADOR | Mtro. Gerardo O. Quiñonez Berganza |
| SECRETARIA | Inga. Lesbia Magalí Herrera López. |

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE VARIANZA APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO, MODIFICANDO
TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA, PARA ESTIMAR SUS CONDICIONES
ÓPTIMAS DE FUNCIONAMIENTO**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Estudios de Postgrado, con fecha 26 de junio de 2017.



WILLIAM EDUARDO FAGIANI CRUZ

ACTO QUE DEDICO A:

| | |
|---------------------|---|
| Dios | El creador del universo en el que es fascinante vivir y aprender, quien me ha dado una visión del mundo y una razón para existir. |
| Mi madre | Quien con su esfuerzo continúa inspirándome a seguir adelante para alcanzar la excelencia. |
| Mi padre | Quien con su sabiduría me ha enseñado a pensar diferente. |
| Mi hermano | Compañero de la vida, que sigue apoyándome en todo momento. |
| Mi familia | Quienes creen en mí y nunca se cansan de bendecir mi vida. |
| Mis amigos | Compañeros de trabajo, de estudios y de la vida, con los que puedo contar siempre. |
| Mis mentores | Profesores, líderes y maestros que han sabido guiarme en el camino de la vida. |
| Mis alumnos | Quienes me han dado la oportunidad de colaborar en su formación y aprender de ellos. |

AGRADECIMIENTOS A:

| | |
|---|--|
| Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería | Por ser mi casa de estudios y lugar de trabajo, donde me he formado durante los últimos 14 años. |
| Escuela de Estudios de Postgrado | Por la oportunidad de completar un escalón más en mi desarrollo profesional. |
| Dra. Mayra Castillo | Por su invaluable ayuda en el descubrimiento del campo de la investigación. |
| Ing. Edwin Bracamonte | Por su gran apoyo durante los estudios y compartir su experiencia. |
| Ing. Gerardo Quiñonez | Por compartir sus conocimientos y experiencias en el mundo de la investigación científica. |
| Ing. Luis Carlos Bolaños | Por su importante ayuda en el desarrollo de la presente investigación. |
| Área de Fisicoquímica | Por tantos años de darle significado al trabajo en equipo. |
| Dr. Adolfo Gramajo | Por todo el apoyo durante mi carrera docente y su ayuda en la realización de esta investigación. |

Inga. Mayra Quemé

Por nuestra gran amistad que trasciende la distancia, enseñándome a ser excelente sin dejar de sonreírle a la vida.

Inga. Ana Herrera

Por todos estos años de amistad y trabajo en equipo, inspirándome a jamás rendirme.

Ing. Luis Rodríguez

Por su valiosa colaboración en el diseño de la presente investigación.



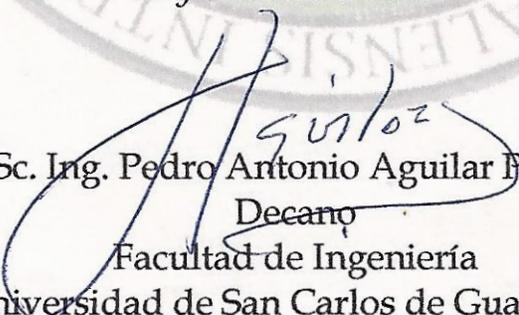
Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Estudios de Postgrado
Teléfono 2418-9142 / 24188000 Ext. 86226

APT-2018-002

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Postgrado, al Trabajo de Graduación de la Maestría en Artes en Estadística Aplicada titulado: **"DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE VARIANZA APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO, MODIFICANDO TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA, PARA ESTIMAR SUS CONDICIONES ÓPTIMAS DE FUNCIONAMIENTO"** presentado por el Ingeniero Químico William Eduardo Fagiani Cruz, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRÍMASE.

"Id y Enseñad a Todos"


MSc. Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
Decano
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala



Guatemala, marzo de 2018.

Cc: archivo/L.Z.L.A.

Doctorado: Cambio Climático y Sostenibilidad. **Programas de Maestrías:** Ingeniería Vial, Gestión Industrial, Estructuras, Energía y Ambiente Ingeniería Geotécnica, Ingeniería para el Desarrollo Municipal, Tecnologías de la Información y la Comunicación, Ingeniería de Mantenimiento. **Especializaciones:** Gestión del Talento Humano, Mercados Eléctricos, Investigación Científica, Educación virtual para el nivel superior, Administración y Mantenimiento Hospitalario, Neuropsicología y Neurociencia aplicada a la Industria, Enseñanza de la Matemática en el nivel superior, Estadística, Seguros y ciencias actuariales, Sistemas de Información Geográfica, Sistemas de gestión de calidad, Explotación Minera, Catastro.



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Estudios de Postgrado
Teléfono 2418-9142 / 24188000 Ext. 86226

APT-2018-002

La Directora de la Escuela de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen y dar el visto bueno del revisor y la aprobación del área de Lingüística del Trabajo de Graduación titulado **"DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE VARIANZA APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO, MODIFICANDO TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA, PARA ESTIMAR SUS CONDICIONES ÓPTIMAS DE FUNCIONAMIENTO"** presentado por el Ingeniero Químico William Eduardo Fagiani Cruz, correspondiente al programa de Maestría en Artes en Estadística Aplicada; apruebo y autorizo el mismo.

Atentamente,

"Id y Enseñad a Todos"

Dra. ~~Mayra~~ Virginia Castillo Montes
Directora a.i.

Escuela de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala



Guatemala, marzo de 2018.

Cc archivo/LZ.L.A.

Doctorado: Cambio Climático y Sostenibilidad. **Programas de Maestrías:** Ingeniería Vial, Gestión Industrial, Estructuras, Energía y Ambiente Ingeniería Geotécnica, Ingeniería para el Desarrollo Municipal, Tecnologías de la Información y la Comunicación, Ingeniería de Mantenimiento. **Especializaciones:** Gestión del Talento Humano, Mercados Eléctricos, Investigación Científica, Educación virtual para el nivel superior, Administración y Mantenimiento Hospitalario, Neuropsicología y Neurociencia aplicada a la Industria, Enseñanza de la Matemática en el nivel superior, Estadística, Seguros y ciencias actuariales, Sistemas de información Geográfica, Sistemas de gestión de calidad, Explotación Minera, Catastro.



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Estudios de Postgrado
Teléfono 2418-9142 / 24188000 Ext. 86226

APT-2018-002

Como Coordinador de la Maestría en Artes en Estadística Aplicada del Trabajo de Graduación titulado **"DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE VARIANZA APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO, MODIFICANDO TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA, PARA ESTIMAR SUS CONDICIONES ÓPTIMAS DE FUNCIONAMIENTO"** presentado por el Ingeniero Químico William Eduardo Fagiani Cruz, apruebo y recomiendo la autorización del mismo.

Atentamente,

"Id y Enseñad a Todos"

MSc. Edwin Adalberto Bracamonte Orozco
Coordinador de Maestría
Escuela de Estudios de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala



Guatemala, marzo de 2018.

Cc: archivo/L.Z.L.A.

Doctorado: Cambio Climático y Sostenibilidad. **Programas de Maestrías:** Ingeniería Vial, Gestión Industrial, Estructuras, Energía y Ambiente Ingeniería Geotécnica, Ingeniería para el Desarrollo Municipal, Tecnologías de la Información y la Comunicación, Ingeniería de Mantenimiento. **Especializaciones:** Gestión del Talento Humano, Mercados Eléctricos, Investigación Científica, Educación virtual para el nivel superior, Administración y Mantenimiento Hospitalario, Neuropsicología y Neurociencia aplicada a la Industria, Enseñanza de la Matemática en el nivel superior, Estadística, Seguros y ciencias actuariales, Sistemas de Información Geográfica, Sistemas de gestión de calidad, Explotación Minera, Catastro.

| | | |
|----------|--|-----|
| 2.2. | Diseño y análisis de experimentos..... | 27 |
| 2.2.1. | Análisis de varianza de un factor..... | 30 |
| 2.2.2. | Supuestos de un análisis de varianza..... | 38 |
| 2.2.2.1. | Prueba de Kolmogorov-Smirnov..... | 38 |
| 2.2.3. | Potencia del experimento..... | 40 |
| 2.2.4. | Contrastes para medias en experimentos de un factor..... | 40 |
| 2.2.4.1. | Diferencia mínima significativa de Fisher.... | 41 |
| 2.2.4.2. | Método de Tukey-Kramer..... | 41 |
| 2.2.4.3. | Método de Dunnett..... | 42 |
| 2.2.4.4. | Método de Hsu..... | 42 |
| 2.2.5. | Diseño por bloques aleatorizados..... | 43 |
| 2.2.4. | Diseños factoriales..... | 44 |
| 2.2.5. | Covariables..... | 45 |
| 3. | PRESENTACIÓN DE RESULTADOS..... | 47 |
| 3.1. | Efecto de la temperatura..... | 47 |
| 3.2. | Efecto de la concentración electrolítica..... | 54 |
| 3.3. | Modelación del comportamiento del reactor electrolítico..... | 61 |
| 4. | DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 715 |
| 4.1. | Efecto de la temperatura..... | 71 |
| 4.2. | Efecto de la concentración electrolítica..... | 73 |
| 4.3. | Modelación del comportamiento del reactor electrolítico..... | 75 |

| | | |
|------|---------------------------------|----|
| 4.4. | Diseño experimental..... | 77 |
| | CONCLUSIONES..... | 79 |
| | RECOMENDACIONES..... | 83 |
| | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 85 |
| | APÉNDICES | 89 |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

| | | |
|-----|--|--------|
| 1. | Temperatura dentro del baúl de tres vehículos..... | XXV |
| 2. | Resultados para prueba de termostato | XXVI |
| 3. | Relación aproximada entre intervalos de confianza de niveles y de valores más probables de temperatura..... | XXVII |
| 4. | Intervalo de confianza de niveles y de valore más probable recomendado para la cocentración de electrolito | XXVIII |
| 5. | Equipo de pruebas experimentales y esquema de funcionamiento..... | XXIX |
| 6. | Esquema de aleatorización del muestreo | XXXI |
| 7. | Esquema de una pila electrolítica..... | 8 |
| 8. | Esquema básico de un reactor electrolítico..... | 10 |
| 9. | Proceso espontáneo de reacción química | 15 |
| 10. | Proceso de reacción química no espontaneo..... | 15 |
| 11. | Efecto de la temperatura sobre la distribución de magnitudes de velocidad..... | 22 |
| 12. | Probabilidad para que una colisión alcance la energía de activación.. | 23 |
| 13. | Planteamiento determinístico de un experimento | 27 |
| 14. | Planteamiento estocástico de un experimento..... | 28 |
| 15. | Intervalo de confianza para la distribución F..... | 35 |
| 16. | Criterio de decisión para análisis de varianza utilizando F..... | 36 |
| 17. | Tasa de producción de hidrógeno y oxígeno en dm ³ /min en función de la temperatura..... | 47 |
| 18. | Tendencia del efecto de la temperatura..... | 49 |

| | | |
|-----|---|----|
| 19. | Prueba de normalidad de residuos inicial | 50 |
| 20. | Prueba de normalidad de residuos con efecto de covariables..... | 51 |
| 21. | Prueba de igualdad de varianzas..... | 52 |
| 22. | Intervalos de Tukey para diferencias de temperatura..... | 53 |
| 23. | Prueba de Hsu para el factor temperatura | 53 |
| 24. | Prueba de normalidad de residuos para el factor concentración y dos covariables..... | 55 |
| 25. | Independencia gráfica de residuos..... | 56 |
| 26. | Prueba de igualdad de varianzas para los residuos..... | 57 |
| 27. | Comportamiento de la producción gaseosa en función de la concentración inicial de electrolitos | 58 |
| 28. | Comparación de medias utilizando la prueba de Tukey..... | 59 |
| 29. | Comparación de medias utilizando el método Hsu..... | 59 |
| 30. | Tendencia del efecto de la concentración..... | 60 |
| 31. | Residuos modelo transformado para temperatura..... | 60 |
| 32. | Residuos modelo transformado para concentración..... | 60 |
| 33. | Análisis gráfico de efectos transformados sobre la producción gaseosa..... | 67 |
| 34. | Análisis de tendencia..... | 68 |
| 35. | Probabilidad para residuos de la regresión..... | 68 |
| 36. | Evaluación de la igualdad de varianzas..... | 69 |
| 37. | Residuos de la regresión en función de las observaciones..... | 69 |

TABLAS

| | | |
|------|--|------|
| I. | Variables del experimento..... | XXII |
| II. | Datos de potencial eléctrico para la electrólisis del agua..... | 12 |
| III. | Datos de energía de Gibbs de formación y estequiometría del proceso de electrólisis del agua..... | 16 |

| | | |
|-------|--|----|
| IV. | Datos de potencial eléctrico para la electrólisis del agua..... | 12 |
| V. | Resultados de un análisis de varianza..... | 36 |
| VI. | Análisis de varianza con un solo factor..... | 48 |
| VII. | Análisis de varianza para factor y dos covariables..... | 50 |
| VIII. | Análisis de varianza para el factor concentración con dos covariables y bloques para la identidad electrolítica..... | 54 |
| IX. | Análisis de varianza factor concentración con dos covariables..... | 55 |
| X. | Análisis del factor temperatura para modelo transformado..... | 62 |
| XI. | Análisis del factor concentración para modelo transformado..... | 62 |
| XII. | Análisis de varianza para la tasa de producción volumétrica de hidrógeno y oxígeno en función de variables transformadas..... | 65 |
| XIII. | Análisis del correlación para el modelo con dos efectos, dos covariables y un bloque | 66 |
| XIV. | Análisis de regresión para el modelo con dos efectos, dos covariables y un bloque..... | 66 |
| XV. | Ecuaciones de regresión..... | 67 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo | Significado |
|------------------|--|
| \bar{y}_i | Media muestral de un nivel |
| H^+ o H_3O^+ | Ion hidronio |
| H_2 | Hidrógeno |
| H_2 | Hidrógeno |
| O_2 | Oxígeno |
| OH^- | Ion oxidrilo |
| A_f | Factor de frecuencia |
| E_a | Energía de activación |
| $G_{m,f}^o$ | Energía de Gibbs de formación |
| H_0 | Hipótesis nula |
| H_a | Hipótesis alterna |
| S_a | Entropía de los alrededores |
| S_u | Entropía del universo |
| \dot{V} | Flujo volumétrico en dm^3/min |
| W_e | Trabajo eléctrico |
| e^- | Electrones |
| k_E | Conductividad eléctrica en ms/cm^2 |
| k_r | Velocidad específica o constante de reacción |
| n_{e^-} | Moles de electrones |
| n_i | Moles de una sustancia |
| s^2 | Varianza muestral |
| x_i | Fracción molar |

| | |
|-----------------------|--|
| $\bar{y} \cdot \cdot$ | Media general o media de medias |
| $y_i \cdot$ | Total muestral de un nivel |
| α_i | Orden de reacción |
| ν_i | Coefficiente estequiométrico |
| σ^2 | Varianza poblacional |
| \wedge | Estimador |
| KOH | Hidróxido de potasio |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| Q | Carga eléctrica |
| Δ | Cambio o diferencia |
| Φ | Voltaje o potencial eléctrico |
| F | F de Fisher |
| G | Energía libre de Gibbs |
| I | Corriente eléctrica en μA o mA |
| MS | Cuadrado medio |
| N | Totalidad de datos |
| P | Presión |
| Q | Calor |
| S | Entropía |
| SS | Suma de cuadrados |
| T | Temperatura (escala en $^{\circ}\text{C}$ o valor absoluto en K) |
| U | Energía interna |
| V | Volumen |
| W | Trabajo |
| ks | Estadístico de Kolmogorov-Smirnov |
| n | Tamaño de la muestra |
| p | Probabilidad evaluada |
| q | Estadístico de Tukey |
| r | Velocidad de reacción química |

| | |
|---------------|--|
| s | Desviación estándar muestral |
| x | Distancia |
| z | Altura |
| \mathcal{A} | Área superficial |
| \mathcal{P} | Probabilidad |
| v | Velocidad lineal (m/s) |
| \mathbb{F} | Constante de Faraday (96485.309C/mol) |
| α | Significancia |
| β | Coefficiente de regresión |
| ε | Error o residuo |
| θ | Efecto de la concentración de soluto |
| μ | Media poblacional |
| ν | Grados de libertad |
| σ | Desviación estándar poblacional |
| τ | Efecto de la temperatura |
| ψ | Efecto de bloque |
| C_0 | Concentración inicial en moles por cada litro de solución. |
| C_i | Concentración molar de la especie i , en moles por cada litro de solución. |

GLOSARIO

| | |
|----------------------------|---|
| Comburente | Material que provoca o favorece la combustión de otra sustancia. |
| Combustible | Material que se emplea para producir energía en forma de calor, mediante reacciones químicas. |
| Concentración molar | También llamada molaridad, es la cantidad de unidades molares (cantidad de materia) presentes de un soluto por cada litro de solución. |
| Flujo volumétrico | Cantidad de unidades de volumen, de un fluido, que son transferidas a través de un punto de control, durante cada unidad de tiempo. |
| Molecularidad | Cantidad de partículas que participan en el mecanismo de una reacción química, para producir un avance unitario. |
| Temperatura | Variable macroscópica que permite comparar microscópicamente el nivel energético de dos o más sistemas, respecto al movimiento de sus partículas, y conocer si estos están en equilibrio térmico, siendo en caso contrario, el potencial que impulsa la transferencia de calor. |

RESUMEN

Una tecnología que presenta ventajas para el medio ambiente y la economía, solamente puede ser rechazada cuando no se cuenta con la información adecuada a nivel colectivo. Esto es lo que ocurre con los reactores electrolíticos, que tienen la posibilidad de mejorar el proceso de combustión de un vehículo, actualmente ningún diseño automotriz comercializado en el país lo incluye.

El objetivo de la presente investigación es generar información estadísticamente fundamentada para caracterizar el comportamiento de un reactor electrolítico de diseño usual, y encontrar las condiciones a las que funciona generando flujos máximos de gases (hidrógeno y oxígeno), mediante un diseño experimental que da origen a un modelo de predicción para dicho comportamiento.

Se utilizó un diseño anidado de dos factores principales (temperatura y concentración electrolítica), dos covariables (corriente eléctrica y conductividad eléctrica), bloqueando la variación provocada por la identidad del electrolito en el medio acuoso.

Se establece con el experimento realizado, que el efecto de la temperatura y el de la concentración electrolítica, son significativos y cuantificables de forma lineal; además con una transformación compuesta, basada en los postulados teóricos de Arrhenius, Debye-Hückel y Ohm, se determinó un modelo de predicción que explica el 85% de la variabilidad del proceso asociado.

El experimento es satisfactorio en la detección de variación para la producción de oxígeno e hidrógeno en el reactor electrolítico, aunque puede ser mejorado en futuras investigaciones, dándole mayor potencia y versatilidad al incluir otros factores como variables de diseño y covariables adicionales.

La tendencia del comportamiento del reactor confirma que el aumento de la temperatura, en el intervalo de 24 a 32°C produce un aumento en su producción gaseosa, lo cual es predicho aceptablemente por el modelo propuesto. Además, la modificación de la concentración del electrolito en el reactor también tiene un efecto positivo sobre la producción del reactor.

Los residuos del modelo transformado presentan un comportamiento satisfactoriamente normal, lo que garantiza una predicción perfecta como resultado más probable.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Contexto general

El transporte es una de las actividades, a nivel mundial, que tiene mayor peso sobre el consumo de recursos energéticos (Gomelsky, 2015), los cuales están compuestos, en un 90 %, por combustibles fósiles (BP Statistical Review of World Energy, junio 2012). Según las estadísticas energéticas del año 2012, presentadas por la Dirección General de Energía del Ministerio de Energía y Minas, entre el 30 y 35 % del consumo energético de Guatemala proviene de los derivados del petróleo.

Todo este consumo de combustibles tiene un efecto sobre el medio ambiente, y por consiguiente, en la salud de los habitantes. La Organización Mundial de la Salud, en sus “Guías de calidad del aire” (Actualización mundial 2005) relativas al material particulado, ha parametrizado la contaminación permisible del aire a valores cercanos a $50\mu\text{g}/\text{m}^3$, en el caso de partículas suspendidas de diámetro menor a $10\mu\text{m}$, concentraciones en las cuales comienzan a observarse problemas de salud respiratoria en seres humanos. Los datos extremos registrados por el INSIVUMEH en la ciudad de Guatemala (Estación Radio Sonora, año 2013) están cerca de las $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ para estas partículas.

Sumado a todo esto, según reportes de la Superintendencia de Administración Tributaria (registro de vehículos), en 1994, la cantidad de vehículos automotores terrestres registrada era de 616,690 unidades y para el 2010 de 2,064,035 unidades.

Es por esto que se hace de suma importancia la reducción de emisiones contaminantes, a través del uso de tecnologías que permitan hacer sostenibles las actividades de transporte.

Dentro de dichas tecnologías, que sirven para mejorar la eficiencia en la combustión y la reducción de emisiones contaminantes, se encuentran los reactores electrolíticos de hidrógeno. Estos equipos utilizan parte de la energía acumulada en las baterías de los vehículos, para producir una mezcla de hidrógeno gaseoso y oxígeno, que se inyecta a los pistones, con el fin hipotético de reducir el consumo de combustible y las emisiones contaminantes. Sin embargo, estos equipos, como otras opciones tecnológicas, son desconocidos o generan desconfianza en los usuarios, ya que se carece de datos experimentales que, bajo las condiciones de la ciudad de Guatemala, demuestren que la reducción antes mencionada, sea significativa. Se hace necesario entonces el diseño de un experimento que proporcione evidencia clara para probar sus ventajas en diferentes condiciones.

Descripción del problema

Según lo expuesto anteriormente, se estima que en los últimos 30 años el nivel de contaminantes en el aire de la ciudad de Guatemala, provocados por el transporte, ha aumentado a niveles que cuadruplican los estándares permisibles para la salud.

La tecnología de los reactores electrolíticos de hidrógeno, es una opción para mejorar el rendimiento de los motores y reducir emisiones contaminantes, pero existe desconfianza colectiva en sus ventajas.

Debido al mercado tan reducido para las tecnologías renovables en Guatemala, que causa una demanda prácticamente insignificante, se carece de evidencia cuantitativa, datos y análisis de los mismos, que permitan asegurar que la introducción de un reactor de hidrógeno en el sistema de inyección de un vehículo, produce un efecto significativo en el consumo de combustible y la contaminación. Esto trae como consecuencia, al igual que con otras tecnologías, que los proyectos para incorporar un sistema que mejore la eficiencia del consumo de combustible y la calidad del aire, desde el interior del vehículo, sean rechazados por falta de información, a nivel público y privado, haciendo parecer que la contaminación es un efecto inevitable.

Para comenzar a construir dicha evidencia, se hace necesario el diseño de varios experimentos, ya que no se han realizado ensayos, organizados de tal manera que todas o la mayoría de variables que afectan al fenómeno sean analizadas o controladas. Esto es causado por la elevada cantidad de variables que afectan el funcionamiento de un dispositivo como este, dentro de un vehículo. Como consecuencia, se llega normalmente a experimentos con resultados no concluyentes, pues los verdaderos factores están ocultos en la variabilidad de las condiciones.

Formulación del problema

Pregunta central

¿Cuál es el tipo de diseño experimental, condiciones de trabajo y tamaño de muestra adecuados para el estudio del comportamiento de la producción de hidrógeno y oxígeno de un reactor electrolítico, al variar la temperatura y la composición química de su medio acuoso, para detectar alguna mejora en su eficiencia?

Preguntas auxiliares

1. ¿Cuáles son las diferencias significativas en la producción de hidrógeno y oxígeno de un reactor electrolítico al modificar la temperatura de su medio acuoso de conducción eléctrica?
2. ¿Cuáles son las diferencias significativas en la producción promedio de hidrógeno y oxígeno de un reactor electrolítico al modificar la concentración en la solución de intercambio iónico, utilizando dos sales neutras, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio?
3. ¿Qué modelo matemático permite predecir el efecto que tiene la variación en la concentración del medio acuoso, la temperatura de reacción y la interacción de ambas variables, en la producción promedio de hidrógeno y oxígeno en un reactor electrolítico?

Delimitación del problema

El objeto de estudio fue un reactor electrolítico que funciona en forma continua e inestable, para analizar su funcionamiento en condiciones controladas.

Las condiciones de trabajo estaban aproximadamente dentro de los intervalos en los que el equipo normalmente se encontraría funcionando en un vehículo.

La variable de respuesta para analizar es, la cantidad de hidrógeno en mezcla con oxígeno producido como una razón volumétrica respecto al tiempo.

El comportamiento del reactor al variar la temperatura fue analizado mediante un diseño experimental totalmente aleatorizado de un factor y dos covariables, mientras que el efecto de la composición fue evaluado con un diseño en bloques totalmente aleatorizado con dos covariables y el modelo de predicción se asocia a un diseño multifactorial en bloques anidados.

Las condiciones de trabajo se enmarcan en dos intervalos: una temperatura entre 24 y 32°C, para dos solutos, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, que fueron preparados en concentraciones entre 0.2M y 0.6M. La presión ambiente se estima en un valor aproximado de 0.84 atmósferas.

OBJETIVOS

General

Diseñar un experimento que permita determinar la tendencia que tiene la producción de hidrógeno y oxígeno de un reactor electrolítico, al modificar la temperatura y la composición química del medio acuoso de transferencia eléctrica, para estimar las condiciones óptimas de funcionamiento.

Específicos

1. Cuantificar el efecto en la tasa promedio de producción de hidrógeno y oxígeno de un reactor electrolítico, que causa la variación de la temperatura, mediante un análisis de varianza completamente aleatorizado a las condiciones más probables de trabajo, para aislar dicha variable y estimar su valor óptimo como influencia externa.
2. Cuantificar el efecto en la producción de hidrógeno y oxígeno de un reactor electrolítico, al modificar la concentración en la solución de intercambio iónico, utilizando dos sales alcalinas, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, mediante un análisis de varianza en bloques, para estimar lo que la composición química del medio acuoso de transferencia, podría causar en su funcionamiento.
3. Desarrollar un modelo matemático para predecir la tasa promedio de producción de hidrógeno y oxígeno, de un reactor electrolítico en términos de la temperatura y su concentración electrolítica de trabajo,

tomando en cuenta la variabilidad del fenómeno, para evaluar la interacción de los factores utilizando un análisis de varianza multifactorial anidado.

RESUMEN DEL MARCO METODOLÓGICO

Características del estudio

El enfoque del estudio realizado es cuantitativo, debido a que las variables que fueron medidas y controladas corresponden a valores numéricos reales, asociados a niveles energéticos y flujo de diferentes componentes químicos producidos en un proceso de reacción. El alcance es descriptivo y correlacional, dado que se analizó el comportamiento de una variable aleatoria continua, en este caso la producción o flujo de hidrógeno y oxígeno, mientras se manipularon dos variables de control, la temperatura y la composición química inicial.

El diseño adoptado es experimental, pues la información acerca del comportamiento de la variable respuesta, se analizó al manipular las variables de control antes mencionadas; además se realizó una serie de pruebas previas para perfeccionar las especificaciones de entrada del experimento, el cual permitió cuantificar el nivel de correlación, para precisar las condiciones óptimas del proceso de electrólisis del agua. El experimento se llevó a cabo seleccionando la cantidad de tratamientos, bloques y repeticiones, en función de la precisión de los instrumentos de medición y de los resultados previos de las pruebas iniciales, además de establecer las covariables que podían tener una correlación significativa con la variable respuesta.

Unidades de análisis

Cada unidad de análisis consiste en una medición de flujo volumétrico, de los gases producidos por el reactor, en un conjunto de condiciones específicas para los experimentos realizados. Debido a que las variables de medición y control son asociadas a números reales, la población puede considerarse infinita en comparación con cualquier muestra de análisis, ya que existe un número inmensurable de posibles resultados, luego de aleatorizar el experimento.

Variables

Tabla I. **Variables del experimento**

| NOMBRE | DEFINICIÓN TEÓRICA | DEFINICIÓN OPERATIVA |
|-----------------------------------|---|---|
| Concentración molar (C_0) | También llamada molaridad, es la cantidad de unidades molares presentes de un soluto A por cada litro de solución. El subíndice 0 indica que se establece al inicio del experimento. | Número real en mol/dm^3 , representa la concentración de una sustancia en solución. |
| Temperatura (T) | Variable macroscópica que permite comparar microscópicamente el nivel energético de dos o más sistemas, respecto al movimiento de sus partículas, y conocer si estos están en equilibrio térmico, siendo en caso contrario, el potencial que impulsa la transferencia de calor. | Medición directa: escala relativa en ($^{\circ}\text{C}$: grado Celcius). Valor: comparación con el cero absoluto (K: Kelvin). |
| Flujo volumétrico (\dot{V}) | Cantidad de unidades de volumen, de un fluido, que son transferidas a través de un punto de control, durante cada unidad de tiempo. | Número real, en unidades de volumen por unidad de tiempo, que es afectado por la temperatura y el área de paso. |
| Corriente eléctrica (I) | Tasa de electrones que se mueven a través de un conductor por unidad de tiempo, establecida en dirección opuesta por convención. | Número real, en unidades de amperios o cargas por unidad de tiempo. |
| Conductividad eléctrica (k_E) | Capacidad intensiva de un cuerpo de conducir electrones, a través de su estructura. | Número real, en unidades de micro siemens por unidad de distancia. |

Fuente: elaboración propia.

Fases del estudio

Fase 01. Revisión de literatura

Fundamentos fisicoquímicos

Se explicaron mediante definiciones, analogías e ilustraciones, cómo funciona el objeto de estudio y los razonamientos teóricos que permitieron analizar los resultados posteriores. Para esto se estudiaron los enfoques microscópico y macroscópico de la termodinámica y cinética de las reacciones de óxido-reducción y de combustión, además de los efectos térmicos asociados.

Fundamentos estadísticos

Se realizó una revisión de todos los conceptos asociados al diseño de experimentos, y todos los tipos de diseño experimental aplicables al estudio, con el fin de contar con un marco para la selección de los tipos de diseños más recomendables en cada etapa del análisis de información.

Fase 02. Gestión o recolección de la información

Selección de medidores y controladores

En términos de las posibilidades económicas y maximizando la precisión esperada, fueron adquiridos los medidores de temperatura y flujo volumétrico, además de un multímetro y un termostato.

Adaptación del equipo de prueba

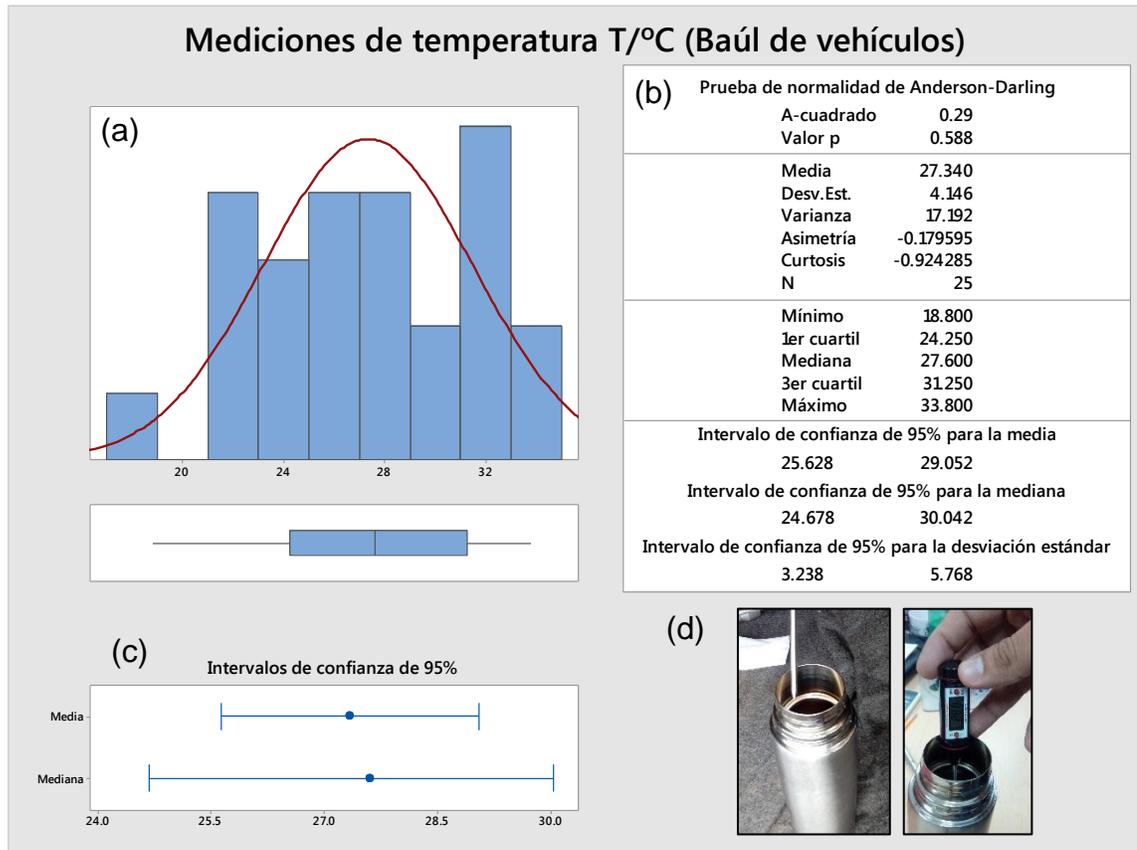
Gracias a colaboración externa, fueron adquiridos temporalmente los elementos para la construcción del reactor electrolítico: celda, filtro, mangueras, válvulas, cableado, fuente de poder, entre otros.

Pruebas previas y correcciones

Se realizaron pruebas de producción gaseosa en el reactor, sin controlar la temperatura y con una concentración inicial arbitraria de hidróxido de sodio, con el fin de establecer la distribución probabilística de los posibles valores observados de temperatura y flujo volumétrico, para construir un intervalo de confianza al 5% de significancia, y estimar así el rango y número de niveles del factor temperatura, de tal manera que la distancia entre cada valor no provocara distorsión con el resto de valores.

Para seleccionar los valores de los niveles del factor temperatura, se tomaron 25 mediciones de esta variable (°C) dentro del baúl de 3 vehículos en momentos diferentes de día elegidos al azar, introduciendo un recipiente de aluminio con agua para simular el reactor electrolítico, estimando de este modo las condiciones en las que funciona normalmente, los resultados se muestran en la figura 1.

Figura 1. **Temperatura dentro del baúl de tres vehículos**

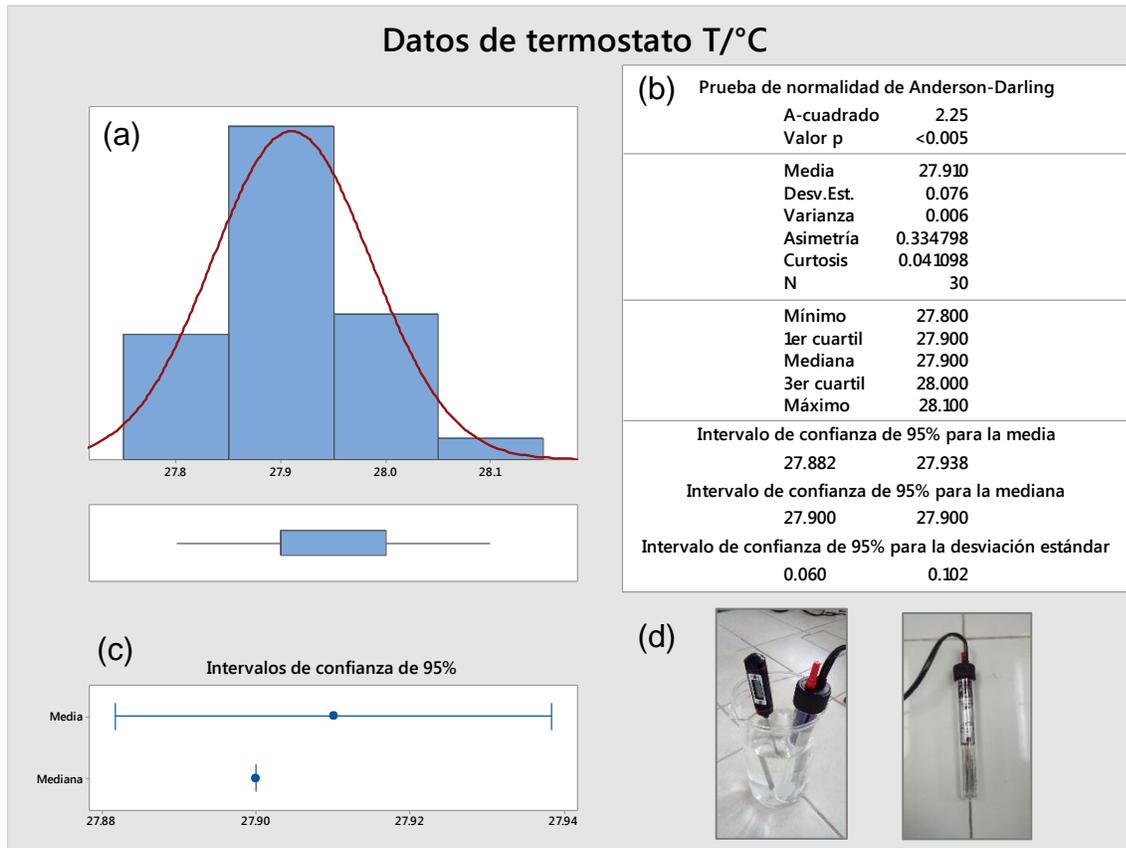


Fuente: elaboración propia, en Mintab 17 y valores medidos en diferentes condiciones dentro de 3 vehículos.

(a) Histograma, (b) resultados estadísticos, (c) intervalos de confianza, (d) medición.

Un redondeo superior, permite tomar como valor más probable el de 28°C, en consistencia con el rango del termostato utilizado, con el que se realizó un ensayo con agua desmineralizada, que estimaría el nivel de fluctuación al fijar una temperatura, con agua desmineralizada, los resultados se muestran en la figura 2, en un estado semi-estable de la temperatura.

Figura 2. Resultados para prueba de termostato

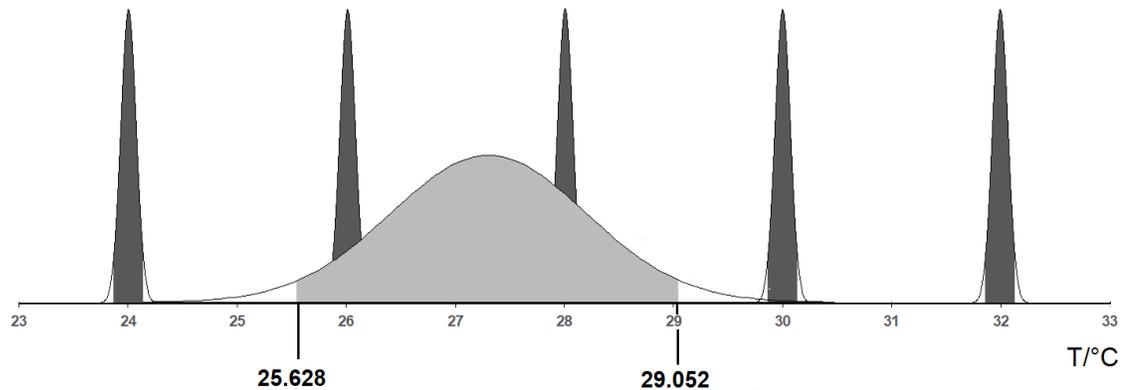


Fuente: elaboración propia, con datos experimentales en Mintab 17.

(a) Histograma, (b) resultados estadísticos, (c) intervalos de confianza, (d) medición.

Utilizando los valores de la primera prueba (baúl de vehículos) y el intervalo de la segunda prueba (termostato) fueron seleccionados los niveles para la temperatura como se muestra en la figura 3.

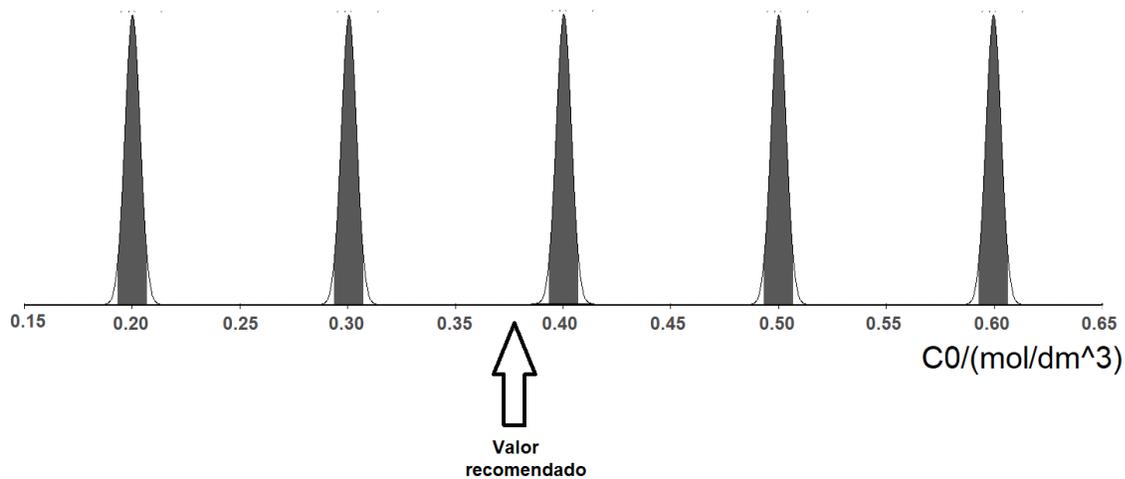
Figura 3. **Relación aproximada entre intervalos de confianza de niveles y de valores más probables de temperatura**



Fuente: elaboración propia.

En el caso de la concentración, se utilizó un método diferente, mediante la recomendación técnica, en la instalación de reactores electrolíticos en vehículos, fue seleccionado el hidróxido de potasio (KOH), por ser más utilizado industrialmente para el medio acuoso del reactor, y la cantidad aproximada que se añade a la mezcla corresponde prácticamente a una concentración 4M (4 moles de KOH en cada litro de solución). Luego de esto, la incertidumbre de la concentración se estima mediante la dependencia con los instrumentos de medición (balanza para la masa y balón aforado para el volumen). En la figura 4 se muestra la distribución del error de medición y la posición relativa del valor recomendado como más probable. Además del KOH, se realizaron pruebas con hidróxido de sodio (NaOH), debido a ser comercialmente más económico y de fácil acceso. “La concentración de electrólito para utilizar en el sistema de HHO depende del tipo de electrólito y la pureza del producto. Los mejores electrólitos son de KOH (hidróxido de potasio) y NaOH (sosa cáustica).” (HHO Plus, Alternative Energies, Ltd, Technical Department, 2014, p.16).

Figura 4. **Intervalos de confianza de niveles y de valores más probable recomendado para la concentración de electrolito**



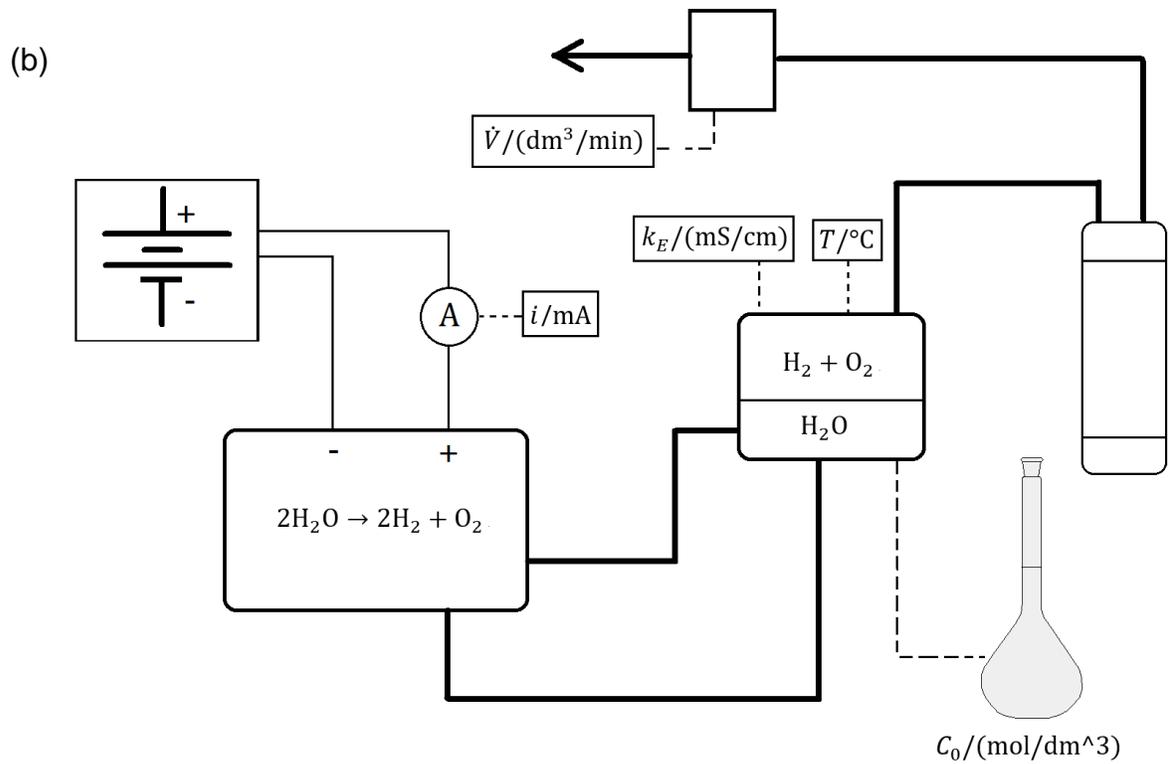
Fuente: elaboración propia.

Experimentación principal

De esta forma fue construido el equipo de pruebas en las instalaciones del laboratorio de Físicoquímica, de la Facultad de Ingeniería (Universidad de San Carlos de Guatemala, edificio T5, tercer nivel), como se muestra en la figura 5, y un esquema que explica los puntos donde las variables tomaron valores para su análisis.

Como lo explica en la figura 5b, el proceso comienza en la fuente de poder que alimenta el reactor, en la línea de corriente fue colocado un amperímetro (A) para monitorear el flujo eléctrico (i/mA), que puede variar con la resistencia del circuito, lo cual está relacionado con la composición del reactor.

Figura 5. **Equipo de pruebas experimentales y esquema de funcionamiento**



Fuente: elaboración propia.

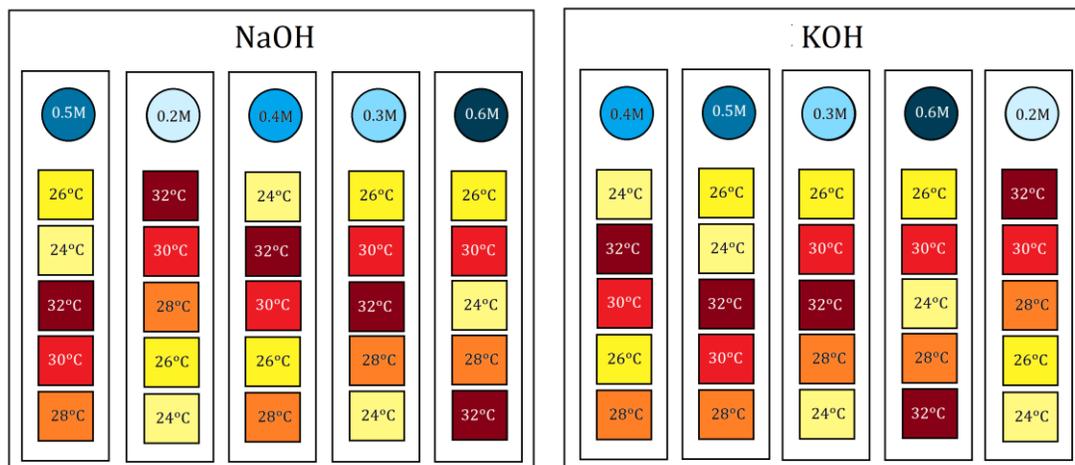
El reactor, previamente preparado con una solución electrolítica de concentración establecida (hidróxido de potasio o hidróxido de sodio), produce los gases de interés (hidrógeno y oxígeno). El reactor está conectado a un depósito de solución, colocado a una altura fija, mediante un circuito de mangueras. El burbujeo de los gases produce un movimiento continuo de la solución, lo cual se presume mantiene homogénea su composición aún en sus condiciones inestables. En dicho depósito se midieron en forma discontinua, la temperatura de la solución ($T/^{\circ}\text{C}$), que era controlada con el termostato, y la conductividad eléctrica de la misma ($k_E/[\text{mS}/\text{cm}]$).

Finalmente, los gases pasan por un burbujeador que tiene como finalidad, en condiciones de trabajo, purificar los gases de cualquier arrastre salino que pueda provocar problemas en su aplicación. Luego de esto, los gases se conducen al medidor de flujo, el cual permite monitorear su producción cada segundo ($\dot{V}/[\text{dm}^3/\text{min}]$), para lo cual se tomaron datos en intervalos de 10 segundos solamente.

Las pruebas fueron realizadas en forma aleatoria, mediante un esquema anidado, con el fin de asegurar el control interno de las mediciones en cada tratamiento. De esta forma se minimiza el efecto de las variables aleatorias no controladas que pueden afectar la fluctuación de los medidores al monitorear el proceso.

La figura 6 muestra el diseño aleatorizado, que fue anidado para reducir la duración del experimento, sin perder grados de libertad en el control interno. Cada preparación del medio acuoso fue analizada en orden aleatorio y dentro fueron aleatorizadas las temperaturas controladas para cada corrida. Todos estos tratamientos corresponden a cada bloque de composición salina con hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

Figura 6. **Esquema de aleatorización del muestreo**



Fuente: elaboración propia.

Fase 03. Análisis de información

Todas las pruebas fueron realizadas digitalmente utilizando el software estadístico Minitab® 17.1.0 y con el apoyo auxiliar de InfoStat 2016 y Microsoft Excel 2016. Los datos fueron ordenados en cuadros para su comprensión visual y en tablas para el procesamiento del software.

Análisis gráfico

Los resultados gráficos permiten explicar fácilmente los resultados que fueron obtenidos. Para esto se presentan tres tipos de diagramas: de comportamiento, de variabilidad y para intervalos. La interpretación de los resultados se realizó observando los gráficos cuidadosamente antes y durante su redacción, haciendo énfasis en cualquier hallazgo relevante.

Análisis de varianza de un factor (experimento aleatorio simple)

Mediante el cálculo y comparación de la distribución F de Fisher se sometió a prueba la siguiente hipótesis, con un 95% de confianza:

- H_0 : Todos los valores promedio de tasa de producción de hidrógeno y oxígeno obtenidos al variar la temperatura en el intervalo establecido provienen de la misma población.
- H_a : Al menos un valor promedio proviene de una población diferente.

Análisis de varianza por bloques y covariables

Se llevó a cabo un análisis de varianza por bloques completamente aleatorizados con los datos recolectados al variar la concentración y el electrolito en solución, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio (efecto de bloque), sometiendo a prueba esta vez ambas hipótesis:

- H'_0 : Todos los valores promedio de tasa de producción de hidrógeno y oxígeno obtenidos al variar la concentración de soluto en el intervalo establecido, provienen de la misma población.
- H'_a : Al menos un valor promedio proviene de una población diferente.
- H''_0 : Todos los valores promedio de tasa de producción de hidrógeno y oxígeno obtenidos al variar la identidad química del soluto provienen de la misma población.
- H''_a : Al menos un valor promedio proviene de una población infinita diferente.

Pruebas post-hoc para un factor (significancia de las diferencias)

Se realizaron las siguientes pruebas, asumiendo tanto varianzas iguales como diferentes entre las poblaciones, acompañado de un análisis gráfico:

- Comparaciones en parejas de Tukey
- Comparaciones en parejas de Fisher
- Comparaciones múltiples con el mejor de Hsu (Jason C. Hsu)
- Comparaciones de Dunnett

Finalmente, fueron seleccionados debido a la potencia y confiabilidad en la prueba solamente la prueba de Tukey y la de Hsu, la primera para determinar cuáles son las diferencias significativas, y la segunda, para discriminar las condiciones óptimas de funcionamiento.

Construcción de modelos de regresión (simple y compuesto)

Se construyó un modelo simple de regresión buscando la transformación que presente el mejor ajuste con base a teorías termo-cinéticas asociadas, para describir matemáticamente el comportamiento del fenómeno al variar la composición, la temperatura y otros parámetros de proceso.

El modelo fue sometido a las siguientes pruebas para analizar el nivel de variabilidad que puede explicar y los supuestos estadísticos correspondientes:

- Normalidad de errores: prueba de Kolmogórov-Smirnov y análisis gráfico.
- Igualdad de varianzas: prueba de Bartlett (una vez confirmado el supuesto anterior) y análisis gráfico.
- Independencia de errores: prueba de rachas y análisis gráfico.

- Significancia en su tendencia: intervalos de confianza para coeficientes de cada factor. Dicho intervalo fue evaluado con una significancia $\alpha = 0.05$, para probar la hipótesis de la forma:
 - $H_0: \beta_1 = 0$
 - $H_1: \beta_1 \neq 0$

Fase 04. Interpretación de información

Con todos los resultados obtenidos, se expone una explicación que permite enlazar los hallazgos estadísticos con los fenómenos físicos hipotéticos relacionados con el sistema de producción de hidrógeno y estimar las condiciones óptimas de funcionamiento.

Se utilizó una base teórica basada en la fenomenología del proceso que se lleva a cabo en el reactor electrolítico, desde los puntos de vista termodinámico y cinético. Se tomaron en cuenta principios de la teoría cinético molecular, que fue construida en un esquema estadístico, y algunos de los muchos postulados que han sido deducidos a partir de ella en los dos enfoques antes mencionados.

Fase 5. Elaboración de informe final

Los resultados fueron analizados en el presente informe, incluyendo las gráficas y datos más importantes.

INTRODUCCIÓN

Un reactor electrolítico o celda electrolítica es un sistema químico en el cual se utiliza una corriente eléctrica impulsada por un voltaje externo, para inducir una reacción de óxido-reducción, que normalmente no ocurre en forma espontánea. Las reacciones de óxido-reducción son aquellas en las que existe una especie química (agente reductor) que transfiere una cantidad de electrones a otra (agente oxidante), modificando ambas el estado de oxidación de uno o más de sus átomos, y paralelamente provocando una reestructuración molecular.

Este fenómeno puede aprovecharse para generar uno de los combustibles más limpios, hidrógeno gaseoso, mezclado por el principal comburente, el oxígeno, para optimizar procesos de combustión.

Desafortunadamente, los datos con los que se cuenta de tecnologías como esta, son insuficientes para generar confianza en los usuarios y fabricantes de vehículos, así comenzar a introducir modificaciones en los sistemas de inyección, que en vehículos de gasolina se traduce a cambios a nivel electrónico.

El problema de investigación radica en la falta de diseños experimentales para analizar los reactores electrolíticos, lo cual impide que se establezcan instrucciones de instalación y regulación, que permitan que estos funcionen y optimicen el motor, observando significativamente los beneficios técnicos.

Entonces, se planteó un estudio en donde, mediante un diseño experimental y análisis de varianza, se estima el comportamiento probabilístico de la producción de hidrógeno y oxígeno respecto de las variaciones de temperatura y la concentración electrolítica del medio de transferencia, con el fin de estimar las condiciones en las que dicho equipo debe trabajar y generar las bases para estudios más profundos.

Se esperaba observar un comportamiento gráfico bien definido, que apoye el resultado del análisis de la varianza, donde la concentración afecta significativamente al rendimiento de la celda y un intervalo amplio de temperaturas sin aparente efecto, que permita al equipo funcionar simulando condiciones ambientales normales.

Los resultados obtenidos, le darán al reactor electrolítico un mayor nivel de confiabilidad técnica y marcarán la pauta para líneas de investigación relacionadas en el futuro, que harán más factible la instalación de dichos reactores en forma generalizada.

Es importante estudiar estos efectos, ya que los parámetros de uso han sido establecidos de forma artesanal y no existe aún el respaldo científico suficiente para justificarlos, ampliando el horizonte para otras tecnologías y aditivos en los combustibles que se producen en el país, pero, por razones aún indefinidas, siguen haciendo del transporte un factor negativo para la calidad de vida.

El informe final del estudio fue estructurado en 6 capítulos que se discuten a continuación: en el primer capítulo, se describen a nivel técnico, termodinámico y cinético, el funcionamiento de los reactores electrolíticos y las variables que afectan su rendimiento. En el segundo capítulo, se analizan los

diseños experimentales más utilizados, explorando sus técnicas de cálculo y los fundamentos que les dan origen, además el significado y forma de interpretar sus resultados para la construcción de modelos de predicción.

En el tercer capítulo, se exponen los resultados de la investigación, donde gráficamente se observan tendencias e intervalos de confianza para el posterior análisis. El cuarto capítulo es una discusión detallada, donde a través de conceptos estadísticos, cinéticos y termodinámicos se llega a las conclusiones y recomendaciones, descritas en los siguientes capítulos, para evaluar la solidez del conocimiento generado, a través de la investigación realizada.

1. MARCO REFERENCIAL

El diseño de experimentos es una técnica de la cual depende la calidad de una inferencia, en este caso, la confirmación de un efecto significativo al modificar un factor sobre una variable medible. A continuación, se analizan algunos estudios que se han realizado, haciendo énfasis en los diseños experimentales utilizados en cada caso y las respectivas recomendaciones que los investigadores han acuñado.

García, Noriega, Cortizo, Sierra e Higuera (2010) realizaron un estudio de los efectos que tiene la geometría de ciertas piezas mecánicas en el desgaste de sus recubrimientos, siendo una aplicación de la tribología en procesos industriales. Según ellos, en el diseño de un experimento, es necesario, en primer lugar, seleccionar cuáles son las variables relevantes que deben ser analizadas, a pesar de existir un número elevado de ellas, en pro de un experimento óptimo, desde el punto de vista económico. Luego, según dicha referencia, deben establecerse los rangos de las variables, que dependerán del alcance del estudio y su aplicación o de las limitaciones de los instrumentos de medición, que permiten en algunos casos realizar pruebas experimentales previas para precisarlos. Se define entonces que “el diseño de experimentos no es más que la planificación ordenada y coherente de los ensayos a realizar” (p.3), minimizando el número de repeticiones, pero maximizando la calidad de la información.

Esa es una forma muy elegante de seleccionar las variables y corregir una predicción, sabiendo que su efecto no es estadísticamente significativo, sin embargo, cuando se eleva el número de las mismas para evaluarlas se requiere

de un software especializado. Esta metodología se utilizó como criterio para evaluar, con suficientes variables medibles, la significancia de un efecto en particular, ya sea de variables separadas o de interacciones matemáticas.

Ilzarbe, Tanco, Viles y Álvarez (2006) establecen históricamente varias etapas en el desarrollo de las técnicas de diseño experimental, comprendiéndose entonces, que se ha especializado en varias ramas del estudio, y por tanto, es necesario conocer todos los tipos de diseños para seleccionar el más adecuado. En este estudio se diseñó un prototipo para optimizar una variable, el cual permitía la modificación de diferentes factores de entrada (como ángulos o alturas ajustables). Luego de esto, los investigadores citan la metodología establecida por Montgomery (2004), la cual consta de siete etapas que facilitan el proceso. Se hacen ciertas recomendaciones para articular el diseño experimental, como el uso de la experiencia, la elegancia, la definición de significativo y la auto-mejora de los experimentos al ser iterativos. Ilzarbe y sus colegas llegan prácticamente a la misma conclusión que el equipo de García *et al.* cuatro años después, el diseño experimental busca obtener la mayor cantidad de información con la menor cantidad de pruebas experimentales. Esto fue útil en la presente investigación al delimitar las variables y seleccionar el número mínimo de ensayos y repeticiones.

En el campo de la fisicoquímica, el diseño de experimentos presenta varias opciones, según el tipo de fenómeno que se desea estudiar; algunas de las cuales se describen a continuación.

En 2002, Guevara, Quijada, Saavedra, Palza y Gallarnd realizaron un estudio de la polimerización de propeno, utilizando varios catalizadores, para determinar cuál era el mejor, si existiera una diferencia entre ellos (muy similar a lo que el hidrógeno hace en la reacción de combustión y los electrolitos en la

producción de hidrógeno). Afirman que el mejor diseño de experimento es el de tipo fraccionario, ya que con éste aparentemente se minimiza la cantidad de ensayos, para el peso molecular del polímero, como variable respuesta. En dicho estudio se establecen cuatro factores: el tipo de catalizador, la concentración de catalizador, la relación de éste con un co-catalizador único y la temperatura. El método utilizado por Guevara *et al.*, diseño factorial fraccionado, se puede aplicar cuando no es posible realizar todas las combinaciones propuestas en un diseño multifactorial, esto podría utilizarse al evaluar cuáles combinaciones de factores son realmente necesarias en el diseño que se propone, pero en esta oportunidad todas las combinaciones planteadas fueron realizadas.

Para continuar con el estudio de reacciones, Benjumea, Agudelo y Cano (2004) presentaron un estudio de los factores que afectan la trans-esterificación de aceite para producir biodiesel. Realizando un diseño factorial 3^2 se determinan aproximadamente los valores óptimos para trabajar con este proceso, en la conversión fraccionaria del reactivo (en este caso los triglicéridos) y el efecto de factores intensivos como la acidez en el rendimiento, muy importante al poder ser manipulados en el reactor, similar a lo que la acidez podría causar en una celda de hidrógeno. De aquí se desprende la importancia de la selección de variables y la cantidad de combinaciones de factores que pueden afectar un proceso tan complejo como una reacción química, esto se asoció con el hecho de que la hidrólisis del agua, al igual que una esterificación, es una reacción que puede presentar comportamientos detectados estadísticamente al variar las condiciones químicas del medio.

En 2013, Garza realizó el estudio de un fenómeno aparentemente más sencillo, el secado de pintura, demostrando que la selección de variables es un proceso muy versátil, pues algunas son categóricas y el análisis de varianza no

se ve afectado negativamente por su presencia, y que los indicadores estadísticos, como el coeficiente R de Pearson, también permiten eliminar variables con efectos insignificantes sobre el fenómeno. Estos estadísticos, que pueden ser auxiliares al análisis de varianza, fueron utilizados e interpretados en forma similar al estudio de Garza, en algunos casos.

En el campo de los equipos y su eficiencia, la introducción de componentes adicionales o aditivos químicos en la combustión de los motores, hace que el análisis de varianza y su previo diseño experimental permitan describir los fenómenos imposibles de observar, pero cuantificables mediante el monitoreo de las variables de trabajo.

Colman, De Turrís, Díaz y Márquez, en 2009 diseñaron un dispositivo experimental para el monitoreo de acondicionadores de aire por absorción; lo que llama la atención es el uso del teorema de Chebyshev para la elección de las localizaciones del monitoreo de temperatura, opción que fue analizada para controlar dicha variable, finalmente no fue necesario, ya que el equipo solo presentaba un único punto de monitoreo. Esta técnica se utiliza como aproximación inicial para el ensayo exploratorio de una variable, de la cual no se cuenta con información probabilística para establecer una tendencia real respecto al tiempo, siendo vital en el caso de la temperatura. Sin embargo, basado en la intensidad del principio, fue útil esta observación para pruebas preliminares que indicaron el tipo de comportamiento o de distribución de probabilidad que las variables presentan en las condiciones de trabajo, y así comenzar a optimizar el diseño experimental.

En 2010, Jaramillo y Restrepo realizan un experimento para determinar la cantidad de energía que dos desfibriladores entregan, y estimando si la variación al modificar el equipo de calibración y el rango de calibración tiene un

efecto, mediante un análisis de varianza; sin embargo, al probar los supuestos del modelo, la prueba de normalidad produce un resultado que impide darle validez al experimento. Por tanto, se incluyó en el tratamiento de datos, la prueba de normalidad para los errores y la prueba de varianzas constantes, las cuales permitieron verificar la validez de los ensayos.

En 2014, Sáinz, Diéguez y Gandía realizaron un estudio sobre la viabilidad de un motor de gasolina para que funcione con hidrógeno, a través de ciertos sensores se podía determinar la concentración de hidrógeno y el flujo que se le inyectaba, además de la estimación del rendimiento, analizando directamente el movimiento del cigüeñal. Esto sugiere la utilización de un sistema automatizado como una opción eficiente para recaudar los datos de funcionamiento. Para comparar el motor al utilizar hidrógeno y solamente con gasolina, se utilizó el consumo específico equivalente como variable de comparación, esto se generaliza y sirvió para seleccionar instrumentos digitales, como el medidor de flujo, que permiten monitorear oscilaciones en los datos de entrada.

En 2015, Lacruz *et al.* estudiaron la eficiencia de un motor de cohete sonda, al utilizar un combustible sólido, el cual fue preparado con una composición química homogénea y condiciones estables, siendo el único factor de variación el tamaño de la partícula y la variable de medición la presión alcanzada en una cámara de combustión. Con la relación entre la presión de combustión y el tiempo en el que se realiza el proceso, se determina una velocidad característica, pero antes los datos fueron limpiados (según el estudio explica) para eliminar el ruido de fuentes externas. Lo llamativo en este caso es la disposición de eliminar datos que puedan afectar la variación controlada, que no puede evitarse en el ensayo experimental. El tratamiento gráfico que Lacruz *et al.* utilizan con el tiempo es también una técnica que se tomó en cuenta para

comparar el comportamiento de la variable a determinar, como en este caso con dicha velocidad característica.

Ese mismo año, Mantilla, Galeano y Roncancio (2015) estudiaron el desempeño de un motor diésel al inyectar gas natural en su mezcla: “se realizó un diseño experimental considerando diferentes niveles para las variables controlables: tipo de combustible, dosificación de GNV, velocidad de giro del motor y carga. Las variables no controlables fueron: flujo de aire, presión en cámara de combustión, flujo de diesel y emisiones.” (p.30). Los resultados que obtuvieron demuestran que existen variables en las que el efecto de un mismo factor se ve significativo y otras en las que el mismo prácticamente no existe. Un motor diésel posee varias fuentes de monitoreo que permiten evaluar su rendimiento, al combinarse estos es posible caracterizar la ventaja de un aditivo como el gas natural (nuevamente similar a lo que el hidrógeno produce).

Se determina que, prácticamente ninguna aplicación está exenta de requerir un experimento diseñado en forma ordenada y sistemática, para obtener información suficiente que permita producir conocimiento trascendental con solidez fundamental. Se hace importante comprender el uso del análisis de varianza y sus modificaciones, para adaptarse al conocimiento previo que se tiene de los distintos fenómenos.

2. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presenta la base conceptual que sirve de guía para comprender la metodología e interpretación de los resultados de la presente investigación.

2.1. Reactores electrolíticos

Una celda de combustible o reactor electrolítico, puede estudiarse desde dos puntos de vista, a nivel técnico y a nivel fisicoquímico. Como todo reactor, en él se realizan procesos de transformación, siendo necesario una entrada de materiales o reactivos, para obtener ciertos productos o sustancias de interés.

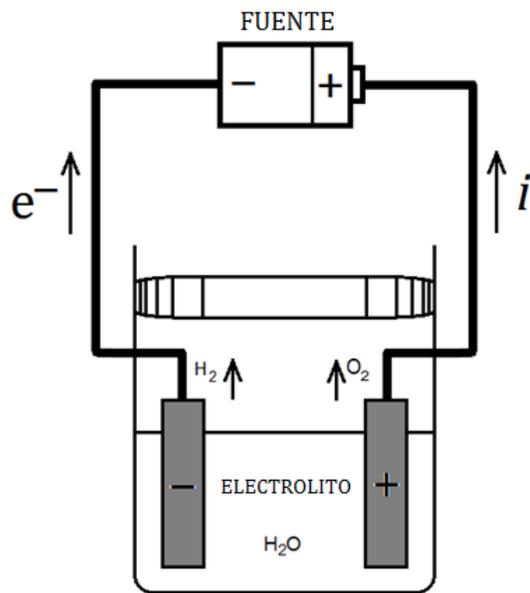
2.1.1. Funcionamiento básico

La electrólisis es un fenómeno de transformación de energía eléctrica a energía química, a través de un proceso no espontáneo, en el que una especie molecularmente estable a condiciones normales es fragmentada para producir dos o más especies de menor estabilidad, un sistema básico de este tipo se conoce como pila electrolítica. “En una pila electrolítica, un flujo de corriente produce una reacción química; la energía eléctrica de una fuente externa se convierte en energía química” (Levine, 2004, p. 532).

En el caso del reactor estudiado, la reacción específicamente divide las moléculas de agua en sus elementos en estado basal, mediante la reacción global $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Esta reacción se puede analizar en dos partes, correspondientes a dos electrodos que completan un circuito, utilizando agua

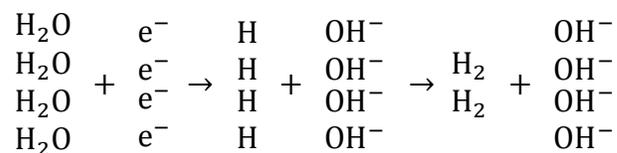
como intermediario para conducir un flujo de electrones con la participación de un electrolito, como se observa en la figura 5.

Figura 7. Esquema de una pila electrolítica

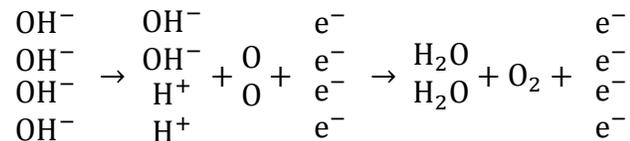


Fuente: elaboración propia, adaptada de Levine, 2004, p. 532, figura 14.9.

La fuente de energía eléctrica representa físicamente la introducción de un diferencial de potencial eléctrico, su polo negativo suministra electrones a uno de los electrodos, que se establece como negativo también, en dicha región el agua recibe los electrones, los cuales provocan la ruptura de la molécula y proporcionan a los iones hidronio (protones) el electrón faltante para su estabilidad, luego de lo cual forman la molécula basal de hidrógeno:



En la otra región, por compensación, la fuente extrae los electrones, los cuales provienen de los aniones oxidrilo, dándole su estabilidad para formar posteriormente la molécula basal de oxígeno:



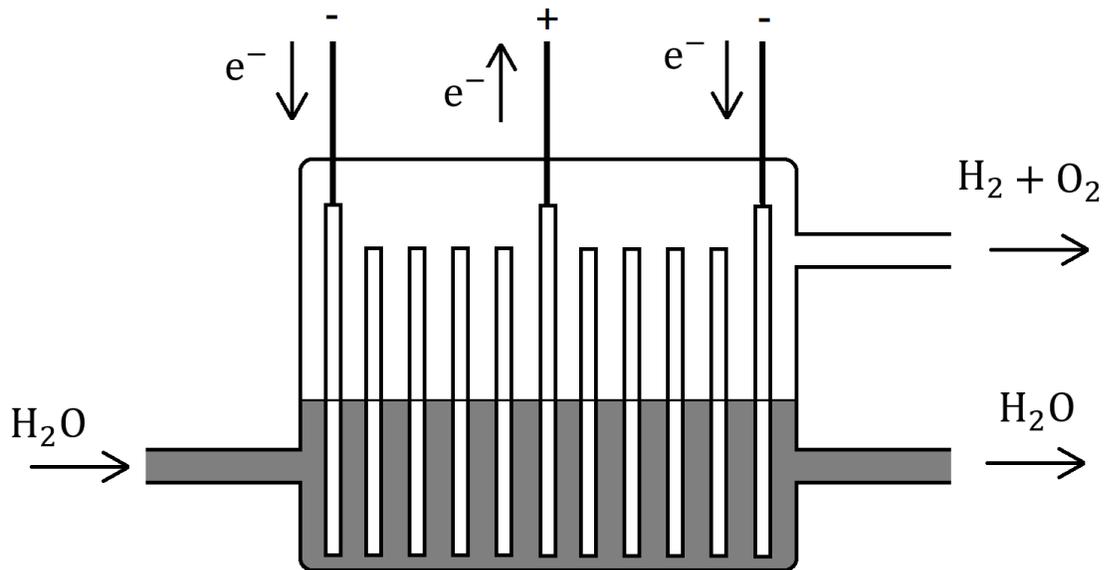
El reactor electrolítico realiza los mismos procesos, pero la disposición de los electrodos es diferente, para mejorar el flujo de materiales en el sistema. Está formado por un conjunto de placas inertes (que pueden ser de acero inoxidable o de platino), similar a lo que se observa en los acumuladores de los vehículos.

El esquema básico que se muestra en la figura 8, permite comprender cómo el flujo continuo de agua facilita la separación mientras las placas cargadas dosifican un flujo continuo de electrones para producir los gases. El fluido en movimiento no puede ser agua pura, debido a la conductividad casi insignificante que posee, por lo que se hace necesario el uso de un electrolito fuerte disuelto, que aunque no participa en la reacción, permite el movimiento de cargas. “En un campo eléctrico los iones se aceleran, por lo que fluye una corriente a través de la disolución” (Kuhn, Försterling y Waldeck, 2012, p. 728), lo que indica que su presencia funciona como un catalizador de la transferencia eléctrica, al variar su concentración o naturaleza, posiblemente la corriente neta a través del sistema puede variar o regularse.

Los gases deben ser filtrados, debido a que en ocasiones se arrastran gotas de solución que pueden salir del reactor, por tanto, la mezcla se hace

burbujear de nuevo en la solución, en un depósito externo o se hace pasar por un filtro especializado para este fin.

Figura 8. **Esquema básico de un reactor electrolítico**



Fuente: elaboración propia.

El diseño de sistemas de producción de hidrógeno ha permitido el desarrollo de diferentes configuraciones respecto a la colocación de los electrodos, la celda seca es una forma de optimizar la transferencia iónica al aprovechar al máximo el área superficial de los electrodos como placas planas.

2.1.2. Principios termodinámicos

La termodinámica permite modelar los procesos de la naturaleza, mediante el uso de la tendencia espontánea hacia el estado de equilibrio, donde se presenta la máxima degradación energética.

Al hacer uso del primer principio de la termodinámica, la conservación de la energía, se puede deducir que el proceso de hidrólisis convierte el trabajo eléctrico en energía química, suponiéndose pérdidas mínimas, producto de las irreversibilidades, como la resistencia de los conductores. En forma idealizada, al analizar una trayectoria reversible, como lo indican Smith, Van Ness y Abbott (2007) el balance de energía estaría dado por:

$$dU = dQ + dW \quad \text{Ec. 1}$$

donde cada diferencial de energía interna del sistema dU estará asociado a una transferencia de calor dQ y a un trabajo en general dW , siendo este último desglosado en varios tipos de trabajo. Como generalmente el trabajo de expansión ($dW_{PV} = d[P \cdot V]$) está asociado al proceso, pero no contribuye en nada a impulsarlo sino solamente a distribuir la energía, éste puede separarse del trabajo total como un consumo:

$$dW = dW_e - d[P \cdot V] \quad \text{Ec. 2}$$

Entonces dW_e será el componente energético central de entrada al sistema, conocido en este caso como trabajo eléctrico:

$$dU + d[P \cdot V] = dQ + dW_e \quad \text{Ec. 3}$$

En consistencia con el análisis de la desigualdad de Clausius que hace Levine (2004) para explicar el equilibrio, se puede introducir otra variable definida como $H = U + P \cdot V$ llamada entalpía, ésta permite englobar el destino acumulativo de la energía, además si se utiliza el segundo principio de la termodinámica y su variable más conocida, la entropía ($dS = dQ/T$), que se relaciona con la transferencia de calor diferencial a través del producto $T \cdot S$ que cambia en el proceso, entonces la expresión que se obtiene es:

$$dU + d[P \cdot V] = d[T \cdot S] + dW_e \quad \text{Ec. 4}$$

Por tanto, el trabajo eléctrico estará asociado a una variable resultante de la agrupación:

$$dW_e = d[U + P \cdot V - T \cdot S] \quad \text{Ec. 5}$$

Dicha variable se conoce como Energía libre de Gibbs o potencial químico, $G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S$, esto permite definir que para un proceso reversible, el cual ocurre tan lento que el sistema siempre está en equilibrio:

$$dG = dW_e \quad \text{Ec. 6}$$

En la electroquímica, como también lo explica Levine (2004) la variable G , se utiliza para comparar el potencial de los electrodos y estimar el trabajo eléctrico ideal y aún el voltaje requerido por el proceso. La relación entre el voltaje y el trabajo eléctrico estará dada por el producto:

$$dG = -F \cdot \Delta\phi \cdot dn_{e^-} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde F es la constante de Faraday que corresponde a la carga de un mol de electrones (96485.309C/mol), $\Delta\phi$ es el voltaje asociado a la energía que transporta cada unidad de carga eléctrica, y dn_{e^-} es la cantidad de electrones transferidos para ese proceso. Para un proceso macroscópico específico:

$$\Delta G = -F \cdot \Delta\phi \cdot n_{e^-} \quad \text{Ec. 8}$$

Utilizando los potenciales de celda estandarizados (a 1bar y 25°C), se pueden referir los siguientes valores de voltaje relativo, sabiendo que el electrodo de hidrógeno convencionalmente posee un voltaje parcial de 0V, ya que éste hace las veces de estado de referencia, similar al nivel del suelo para la energía potencial mecánica.

Tabla II. **Datos de potencial eléctrico para la electrólisis del agua**

| REACCIÓN | $\Delta\phi^\circ$ (J/C) |
|---|--------------------------|
| $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ | 0.000 |
| $H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$ | -1.229 |
| $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ | -1.229 |

Fuente: Levine, 2004, p. 544, tabla 14.1.

Si se relaciona el potencial eléctrico con el potencial químico se obtiene:
$$\Delta G = -F \cdot \Delta\Phi \cdot n_{e^-} = -(96485.309\text{C/mol}) \cdot (-1.229\text{J/C}) \cdot (2\text{mol}) = 237160.889\text{J}$$

El signo positivo de este valor simboliza la adición de energía necesaria para realizar ese proceso que no es espontáneo.

2.1.2.1. Espontaneidad y variables termodinámicas

El análisis profundo del término espontaneidad, establece la siguiente analogía: un objeto que se deja caer desde una altura determinada. Como lo explican Resnick, Halliday y Krane (1993, p. 172) al exponer el principio de la conservación de la energía, se deduce que en el estado inicial de dicho objeto contiene una cantidad de energía potencial relativa, en función de la distancia a la que se encuentra del suelo; en el estado final (luego de todos los rebotes), dicho contenido energético es menor cuando alcanza el equilibrio con el suelo. La energía aparentemente perdida, fue transferida al suelo. Como este proceso ocurre sin la ayuda de ningún agente externo (luego de soltar el objeto), se le asigna el nombre de proceso espontáneo, si este se desea revertir es necesario energía adicional que no estaba en el sistema.

En el caso de una reacción química, donde se cuenta con un principio similar, debe sustituirse la energía potencial (E_p) con otra variable que represente la dirección natural en un proceso de estructuración molecular, que se pueda asignar a cada estado, nuevamente la energía de Gibbs (G).

Según lo que establece Levine (2004), la termodinámica ha identificado algunas variables que se utilizan para evaluar la espontaneidad (en términos energéticos) de un proceso, es decir, la tendencia a que estos ocurran sin

necesidad de intervención externa, tales como la entropía (S) y la energía libre de Gibbs (G), que ya se mencionaron.

La entropía (S) se concibe como una variable estadística, según lo explicado por Kuhn et al. (2012), en el apartado sobre espontaneidad, que guarda una proporcionalidad con la probabilidad de tener los sistemas en un estado definido, por esto el equilibrio se considera el estado más probable y por ende el que tiene la máxima entropía; sin embargo, esta maximización debe referirse a un sistema aislado, de lo contrario debe incluirse también el valor entrópico total para todo el universo (sistema y alrededores) siendo éste el que tenderá a maximizarse. Entonces para todo proceso:

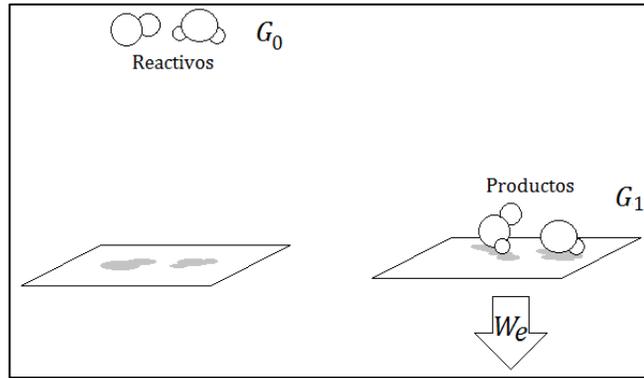
$$S_u = S + S_a \quad \Delta S_u \geq 0 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde S_u es el valor de la entropía del universo, S y S_a los valores para el sistema y los alrededores respectivamente. En el caso de la energía libre de Gibbs:

$$G = H - T \cdot S \quad \text{Ec. 10}$$

Es una variable que tiende a minimizarse cuando la entropía se maximiza, por tanto, en el estado de equilibrio tendrá un valor mínimo, y en consecuencia solo depende de los parámetros internos del sistema, sin tomar en cuenta los alrededores y el universo completo. Una reacción espontánea conlleva a una disminución de la energía libre de Gibbs, que en el caso de una reacción redox se transferirá como trabajo eléctrico como se analizó anteriormente y cómo se representa en la figura 9.

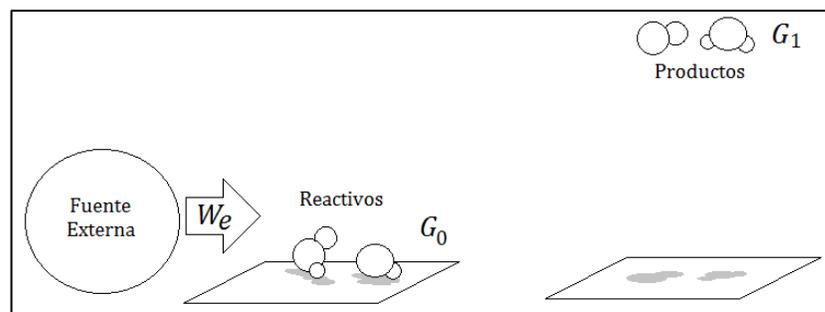
Figura 9. **Proceso espontáneo de reacción química**



Fuente: elaboración propia.

Es así como una reacción química que no es espontánea requiere la intervención externa para llevarse a cabo, ya que se necesita un aumento en la energía libre de Gibbs para que esto ocurra, como se muestra en la figura 10.

Figura 10. **Proceso de reacción química no espontáneo**



Fuente: elaboración propia.

Para calcular un valor de energía potencial es necesario tomar una referencia, generalmente al nivel del suelo ($z_s = 0$) se le asigna un valor de

energía potencial igual a cero ($E_{p,s} = 0$), de ahí que es posible determinar la energía potencial conociendo la posición de los objetos respecto al suelo, siendo ésta la variable medible que define el estado:

$$E_p = f(z) \quad \text{Ec. 12}$$

Al trasladar esto a las reacciones químicas y otros procesos de transferencia de partículas, la energía libre de Gibbs es una función de la temperatura, la presión y la composición del sistema:

$$G = f(T, P, \{x_i\}) \quad \text{Ec. 13}$$

La referencia internacionalmente establecida de energía libre de Gibbs molar para una sustancia (equivalente al suelo), es la de los elementos químicos en estado basal: a una temperatura (25°C) y presión establecida (1bar) arbitrariamente. Estos conceptos aplicados en la electrolisis del agua, permiten calcular el potencial químico necesario para que se lleve a cabo dicha reacción, con los siguientes datos, se sabe que tanto el oxígeno como el hidrógeno son elementos, entonces a las condiciones de referencia (25°C y 1bar) tienen potencial químico de cero.

Tabla III. **Datos de energía de Gibbs de formación y estequiometría del proceso de electrólisis del agua**

| Sustancia | Energía de Gibbs estándar de formación $G_{m,f}^0$ /(J/mol) | Coefficiente estequiométrico ν_i |
|-----------------------------|--|---|
| Agua (H ₂ O) | -237129.00 | -2 |
| Hidrógeno (H ₂) | 0.00 | 2 |
| Oxígeno (O ₂) | 0.00 | 1 |

Fuente: Smith *et al.*, 2007, p. 687.

La determinación del cambio de energía libre de Gibbs para una reacción química se hace, según lo deducen Engel, Reid y Hehre (2007), relacionando los coeficientes estequiométricos de cada especie (v_i), de la siguiente manera:

$$\Delta G_m = \sum_i (v_i \cdot G_{m,f,i}) \quad \text{Ec. 14}$$

Para la reacción de electrólisis de 1mol de agua: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, se determina un cambio de energía de Gibbs de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot G_{m,f,\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{H}_2} \cdot G_{m,f,\text{H}_2} + v_{\text{O}_2} \cdot G_{m,f,\text{O}_2} \\ \Delta G_m &= (-1) \cdot (-237129\text{J/mol}) + (1) \cdot (0.000\text{J/mol}) + (1/2) \cdot (0.000\text{J/mol}) \\ &= 237129\text{J/mol} \end{aligned}$$

Se obtiene un valor similar (prácticamente el mismo) al que se calculó con los potenciales de electrodo. En otras palabras, según este valor, se requiere invertir 237160.889J de energía útil para electrolizar un mol de partículas de agua, asociado a los 1.229J que se requieren para mover una carga positiva y provocar el proceso.

2.1.2.2. Electroquímica y celdas electrolíticas

El funcionamiento de todo sistema electroquímico está asociado a un conjunto de fenómenos a nivel microscópicos, que se analizan mediante la electrostática. Las fuerzas electrostáticas son provocadas por diferencias en la carga eléctrica, según Levine (2004):

“Las cargas del mismo tipo se repelen y las de distinto tipo se atraen. La magnitud de la fuerza F que una carga eléctrica puntual Q_1 ejerce sobre una segunda carga Q_2 viene dada por la ley de Coulumb como $F = K \cdot$

$|Q_1 \cdot Q_2|/x^2$, en donde x es la distancia entre las cargas y K es una constante de proporcionalidad.” (pp. 515-516).

Este principio da explicación a muchos fenómenos y da origen a otros conceptos, como el campo eléctrico y el potencial eléctrico, siendo este último el que impulsa cualquier trabajo realizado por o sobre los electrones para que estos se muevan o transfieran su energía cinética.

Levine (2004) define una diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos a y b , como el trabajo necesario para mover una carga infinitesimal Q_p del punto a de menos potencial eléctrico al punto b de más potencial eléctrico, lo cual se asemeja a levantar un objeto del suelo de menor potencial mecánico a una posición alta de mayor potencial, por tanto, ese proceso no es espontáneo.

$$\Phi_b - \Phi_a = \lim_{Q_p \rightarrow 0} \frac{W_{a \rightarrow b}}{Q_p} \quad \text{Ec. 15}$$

Un sistema electroquímico está compuesto por varias fases que mantienen una diferencia de potencial eléctrico entre ellas, compensado por una diferencia de potencial químico que lo mantiene en equilibrio. La carga total Q_i de una sustancia en un sistema electroquímico estará dada por:

$$Q_i = z_i \cdot F \cdot n_i \quad \text{Ec. 16}$$

donde z_i es el número de carga correspondiente a su estequiometría, F es la constante de Faraday, relacionada con la carga de una unidad molar de electrones, y n_i la cantidad de materia de la sustancia. “Un electrolito es una sustancia que produce iones en disolución, lo cual se pone de manifiesto por el hecho de que la disolución presenta conductividad eléctrica.” (Levine, 2004, p.359). Esto justifica la presencia de una sal disuelta en el reactor electrolítico, que no participa directamente en la reacción, pero genera un medio para que esta se lleve a cabo a una velocidad considerable.

El hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio son considerados electrolitos fuertes, debido a su nivel de solvatación, lo cual coincide con su denominación de electrolito verdadero, que significa que está dividido en especies iónicas aun cuando se encuentra en fase sólida.

Las fuerzas electrostáticas que los electrolitos forman en el agua, mejoran la conductividad eléctrica de ésta, formando una estructura de ordenamiento basado en sus dipolos que permite el paso de electrones, aunque al mismo tiempo se convierte en la principal resistencia al flujo.

2.1.3. Principios cinéticos

2.1.3.1. Velocidad de una reacción química

El proceso de hidrólisis como cualquier reacción, puede ser catalizada para obtener una mayor velocidad, lo cual se realiza disolviendo una sal relativamente inerte, en el agua, que elevará la conductividad de la misma, permitiendo acelerar el flujo de electrones.

Todo modelo cinético, según Flogler (2008), relaciona las variables de estado que impulsan un fenómeno con la velocidad con la que éste ocurre. Para una reacción química en solución acuosa se utiliza el modelo más simple de la forma:

$$r = k_r \cdot \prod_i (C_i^{\alpha_i}) \quad \text{Ec. 17}$$

donde r es la velocidad con la que la reacción ocurre por unidad de volumen, C_i es la concentración de cada reactivo, α_i es un exponente que representa el efecto que tienen las modificaciones de cada sustancia en la velocidad y k_r es una representación matemáticamente independiente de la velocidad de

reacción, que suele ser mejor como variable del fenómeno. Kuhn, et al. (2012) afirman que:

“La velocidad de reacción depende de varios parámetros y propiedades del sistema. Algunas variables del sistema que pueden modificar la velocidad de reacción son la temperatura, la presión y la concentración. Además de las variables del sistema, la velocidad de reacción puede depender de la concentración de las especies inertes (es decir, moléculas que no se transforman a una forma química diferente) como los catalizadores, el transporte de los reactivos y el acoplamiento entre sí de las reacciones.” (p. 736).

Esto confirma la importancia de los dos factores principales sobre la producción de gases del reactor analizado. Una transformación logarítmica del modelo cinético, permite asociarlos a un experimento en condiciones controladas, para una regresión lineal multinomial:

$$\ln r = \ln k_r + \sum_i (\alpha_i \cdot \ln C_i) \quad \text{Ec. 18}$$

Para explicar los fenómenos asociados a la cinética de una reacción se utilizan varios modelos teóricos, entre ellos se encuentra la teoría de colisiones, basada en la teoría cinético molecular de los gases, la cual permitió construir el modelo del gas ideal.

2.1.3.2. Teoría de colisiones y estado de transición

Esta teoría expone que, como lo explica Kuhn et al. (2012), la frecuencia con la que las partículas colisionan es uno de los principales factores que definen el comportamiento de la velocidad de reacción. Dicha frecuencia es una función de la velocidad promedio en que se mueve cada partícula y la distancia

media que recorre cada una antes de colisionar. Estos parámetros son afectados por la cantidad de energía cinética acumulada por las partículas y a nivel macroscópico se monitorea con la temperatura.

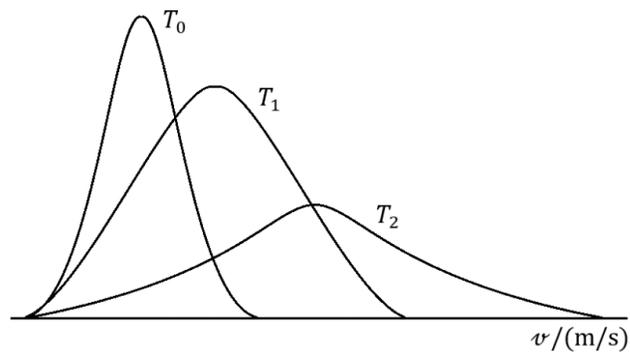
Sin embargo, se establece según la teoría cinético molecular (Levine, 2004), que cada partícula en un gas se mueve a diferente velocidad, por lo que es necesario la construcción de una distribución probabilística de velocidades, esto incluso puede generalizarse para fases condensadas, en el caso de líquidos con una distancia promedio menor entre partículas y para los sólidos posiblemente se analizan frecuencias de vibración. La distribución de velocidades de las partículas es afectada por la temperatura, aumentando su nivel de dispersión a medida que dicha variable aumenta, aunque su valor medio sea mayor, un número considerable de partículas siguen moviéndose a velocidades extremas.

La figura 11 muestra este efecto en un diagrama de densidad de probabilidad, donde a temperatura menor (T_0) la velocidad presenta menor dispersión, es decir, las partículas se mueven a velocidades más similares, mientras a temperatura máxima (T_2), aunque la velocidad media aumenta, existen partículas moviéndose a velocidades mucho menores o mucho mayores que ésta (valores extremos).

En una reacción química, esto indica que no todas las colisiones liberan la misma cantidad de energía, por tanto, no todas llegan a producir un cambio estructural y por consiguiente generar partículas de productos. Por tanto, cada colisión debe superar una barrera energética E_a , “para deformar las nubes de electrones de las partículas reactivas” (Kuhn et al., 2012, p. 738) y de ese modo formar un complejo activado (estado de transición) que, debido a su inestable

estructura, en poco tiempo debe formar los productos o regresar a los reactivos, definiendo el éxito de una colisión.

Figura 11. **Efecto de la temperatura sobre la distribución de magnitudes de velocidad**



Fuente: basado en Levine, 2004, p. 589, figura 15.6.

Como afirman también Kuhn et al. (2012), la energía cinética de las partículas se transformará en la energía potencial que acumula el complejo activado y, por tanto:

“la velocidad de reacción será proporcional a la probabilidad \mathcal{P} de que la energía intercambiada entre los partícipes de la colisión sea mayor o igual a E_a . Esta energía es la contribución de la energía cinética de los partícipes de la colisión que se transfiere a la energía potencial durante la colisión y después disponible para inicializar la reacción química.” (p. 739),

dicha probabilidad está en función de la temperatura mediante la expresión:

$$\mathcal{P} = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Ec. 18}$$

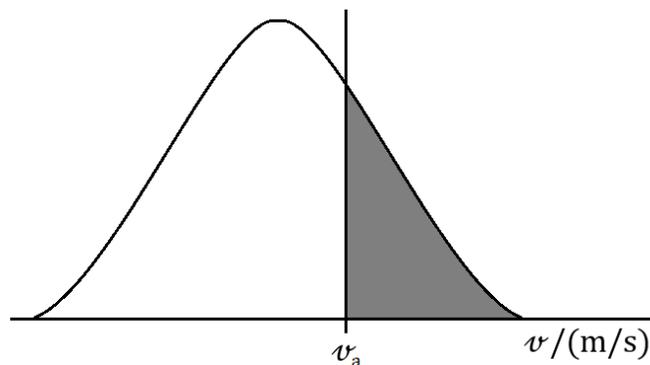
El producto $k_B \cdot T$ está correlacionado con la energía cinética de las partículas ($k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23}$ J/K), de esta probabilidad nace el modelo de Arrhenius para predecir valores de la velocidad específica de reacción:

$$k_r = A_f \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,m}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. 18}$$

donde k_r es la constante de velocidad o velocidad específica y A_f es un factor de frecuencia, que funciona como una constante de proporcionalidad entre la velocidad y la probabilidad de colisiones, que ha sido racionalizada con el número de Avogadro, para generar valores mayores por unidad molar:

$$-\frac{E_a}{k_B \cdot T} \cdot \frac{N_A}{N_A} = -\frac{E_{a,m}}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 19}$$

Figura 12. **Probabilidad para que una colisión alcance la energía de activación**



Fuente: basado en Levine, 2004, p. 589, figura 15.6.

La figura anterior indica que cuando una partícula sobrepasa la velocidad v_a , la probabilidad de colisionar efectivamente es significativa, y se avanzará en el proceso reactivo. Finalmente, una transformación logarítmica del modelo de Arrhenius permite asociarlo con datos experimentales, mediante una regresión lineal:

$$\ln k_r = \ln A_f - \frac{E_{a,m}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. 20}$$

La variable dependiente será $\ln k_r$ y la independiente $1/T$, para estimar la intercepción $\ln A_f$ y el coeficiente angular $-E_{a,m}/R$.

2.1.3.3. Catálisis

El efecto catalítico, es también una de las causas de variación en la velocidad de una reacción, en principio “un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción y puede ser recobrado, sin cambio químico, al final de la reacción” (Levine, 2004, p. 719).

Respecto a lo expuesto anteriormente, un catalizador permite una trayectoria alterna al proceso reactivo, reduciendo la barrera impuesta por la energía de activación, y aumentando la probabilidad de efectividad en las colisiones. Esto lo realiza modificando el mecanismo original de la reacción, sin modificar la cantidad o calidad de los productos (idealmente).

Los catalizadores también son incluidos en los modelos cinéticos, como lo indica Levine (2004, p. 720), se puede incluir su efecto en una expresión como esta:

$$r = k_r \cdot C_A^\alpha + k_{\text{cat}} \cdot C_A^{\alpha'} \cdot [\text{cat.}]^\sigma \quad \text{Ec. 21}$$

donde el término $k_{\text{cat}} \cdot C_A^{\alpha'} \cdot [\text{cat.}]^\sigma$ está incluyendo una constante modificada además de órdenes del mecanismo alterno para el reactivo A y un pseudo orden σ para el catalizador. De igual manera esto puede asociarse a datos experimentales con una transformación logarítmica como las anteriores.

2.1.3.4. Conducción eléctrica

La electrólisis, como cualquier fenómeno eléctrico, es afectada por la facilidad con la que los electrones se mueven a través del sistema. La solución electrolítica que sirve como reactivo y catalizador de la reacción es la resistencia más importante que puede afectar el flujo de partículas cargadas, que al manipular la concentración es posible controlar la velocidad del proceso de transporte y por tanto de la reacción química que facilita.

La existencia de los iones en solución fue probada gracias al descubrimiento que las soluciones electrolíticas conducían la electricidad, este fenómeno fue cuantificado utilizando una variable, producto de esta asociación conceptual, la conductividad eléctrica (k_E). Levine (2004, pp. 633 – 639) explica que el paso de electrones por un conductor acuoso, depende de un gradiente de potencial eléctrico o voltaje $d\Phi$ que impulsa el flujo, el área superficial \mathcal{A} que facilita el transporte, pero es afectado por la distancia, todo esto se conjuga en una ecuación de transporte de la forma:

$$\frac{dQ}{dt} = -k_E \cdot \mathcal{A} \cdot \frac{d\Phi}{dx} \quad \text{Ec. 22}$$

La variable x será la dirección del flujo eléctrico $I = dQ/dt$, afectando su intensidad a través de la conductividad, intrínseca del medio. En el caso de los electrolitos, la conductividad específica se define como la relación entre la conductividad eléctrica determinada y la concentración de sus partículas cargadas, entonces para el soluto B, su conductividad eléctrica específica será: $\lambda_{m,B} = k_E/C_B$, esto permite hacer comparaciones entre solutos y predecir su comportamiento.

La teoría de Debye-Hückel es un modelo que permite predecir comportamientos, utilizando relaciones simplificadas. “En su modelo, los iones

se consideran como esferas rígidas de diámetro a cargadas uniformemente” (Levine, 2004, pp. 365 - 367). Las esferas, inicialmente sin carga, flotan en un medio que carece de estructura (el disolvente), mediante un proceso imaginario en el que se hace un trabajo sobre dichas esferas para cargarlas gradualmente, se estiman las desviaciones en el potencial químico que contienen (nuevamente asociado a la energía de Gibbs). Mediante las deducciones del equilibrio químico se llega a estimar la conductividad de una solución en función de los aportes de sus iones dando una expresión de la forma:

$$k_E = C_+ \cdot \left[\lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty} - \mathbb{S} \cdot \left(\frac{C_+}{C^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Ec. 23}$$

Los términos $\lambda_{m,+}^{\infty}$ y $\lambda_{m,-}^{\infty}$ son límites de conductividad a dilución infinita y la constante \mathbb{S} incorpora correcciones experimentales. Lo llamativo es la dependencia que puede cuantificarse de la conductividad respecto a la raíz cuadrada de la concentración iónica, esto es un elemento que permite transformaciones para la linealidad.

2.2. Diseño y análisis de experimentos

Los experimentos son la principal herramienta para generar conocimiento según el método científico, como un intento de aislar un fenómeno del resto del universo, controlando la variabilidad que es imposible de evitar. “Un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida.” (Montgomery, 2004, p.1)

Figura 13. **Planteamiento determinístico de un experimento**

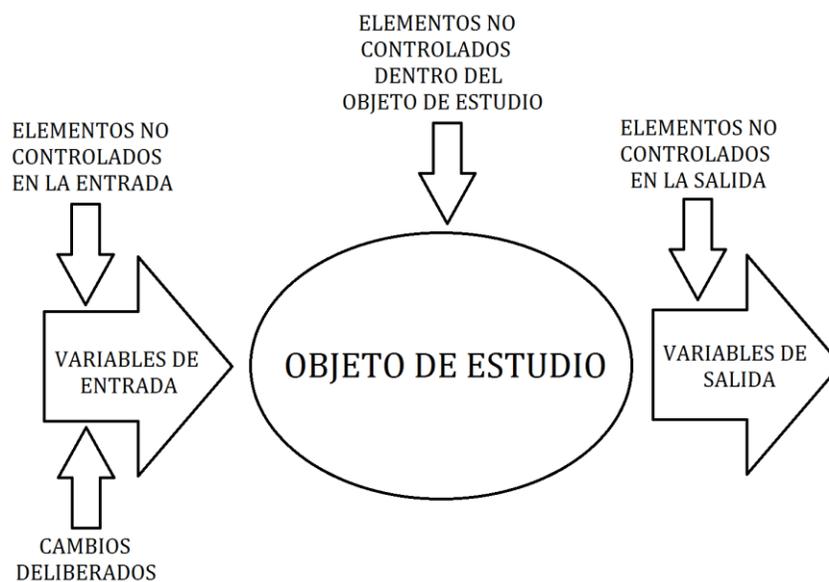


Fuente: elaboración propia.

Con base a esta definición, puede esquematizarse un experimento como se muestra en la figura 13, pero este es un planteamiento determinístico, ya que se está suponiendo que la única fuente de variación es deliberada. En la realidad, los resultados de un experimento son afectados por elementos que no se pueden controlar, proporcionando una gama de respuestas, que pueden ser evaluadas en forma probabilística, esto conforma el enfoque estocástico, que se muestra en la figura 14.

Los parámetros que se modifican deliberadamente son conocidos como factores, con el fin de que los resultados de un experimento proporcionen conocimiento sólido, es necesario que el efecto de los elementos no controlados sea mínimo, denominando así al experimento como un proceso robusto.

Figura 14. **Planteamiento estocástico de un experimento**



Fuente: elaboración propia.

Para lograr esto, existen varios enfoques que pueden usarse para planificar la variación deliberada de los factores experimentales, como lo detalla Montgomery (2004):

- Enfoque de mejor conjetura. Con base a la experiencia es posible seleccionar justo los valores o parámetros de variación, sabiendo con antelación el resultado que se obtendrá, sin embargo, esto contradice al

método científico y elimina el elemento de descubrimiento que soporta a la ciencia. Generalmente es producto de un conocimiento mal enfocado y egolatría de parte del investigador.

- Enfoque de un factor a la vez. En este caso se analiza el efecto de variar uno o más factores en forma aislada, y para cada caso el resto de factores que posiblemente afecten son fijados a un valor constante. El cálculo diferencial permite sistematizar esto, para una función matemática $z = f(x, y)$ su variación puede calcularse integrando la siguiente ecuación diferencial:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot dy \quad \text{Ec. 24}$$

donde z sería la variable respuesta que será afectada por los factores x & y , entonces $(\partial z/\partial x)_y$ representaría el efecto de x sobre z , cuando y es fijada en un valor constante, y del mismo modo se puede definir $(\partial z/\partial y)_x$. Este es un buen acercamiento a un proceso robusto, pero tiene la limitante de impedir la evaluación de posibles interacciones entre x y y , pues estos factores posiblemente nunca tengan una variación aislada en la naturaleza.

- Enfoque factorial. Los mejores diseños experimentales permiten observar todas las posibles combinaciones de factores (x, y) , en el caso del ejemplo de la función $z = f(x, y)$, con lo que puede evaluarse por ejemplo el efecto del factor $x^2 \cdot y$, el cual podría representar una interacción muy común en la naturaleza.

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial [x^2 \cdot y]}\right) \cdot d(x^2 \cdot y) \quad \text{Ec. 25}$$

Los niveles son grados de variación provocados por el experimentador, para reconocer su efecto las pruebas deben realizarse en forma aleatoria,

jamás en un orden establecido, ya que esto puede traer efectos externos que acompañen a una tendencia esperada o contradictoria, enmascarando lo que se busca. Un generador de números aleatorios permitirá realizar la tarea.

Para analizar gráficamente los resultados es posible utilizar un diagrama de cajas y uno de dispersión, en el primero se analizan las posiciones relativas de los datos respecto a la media y los cuartiles 1 y 3, y en el de dispersión se analiza la distancia punto por punto respecto a la media.

2.2.1. Análisis de varianza de un factor

Para un solo factor con “a” niveles, los datos experimentales se esquematizan como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla IV. Planteamiento de un análisis de varianza de un factor

| TRATAMIENTO | OBSERVACIONES | | | | | | TOTALES | PROMEDIOS |
|-------------|---------------|----------|----------|----------|-----|----------|---------------|---------------------|
| Nivel 1 | y_{11} | y_{12} | y_{13} | y_{14} | ... | y_{1n} | $y_{1 \cdot}$ | $\bar{y}_{1 \cdot}$ |
| Nivel 2 | y_{21} | y_{22} | y_{23} | y_{24} | ... | y_{2n} | $y_{2 \cdot}$ | $\bar{y}_{2 \cdot}$ |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| Nivel a | y_{a1} | y_{a2} | y_{a3} | y_{a4} | ... | y_{an} | $y_{a \cdot}$ | $\bar{y}_{a \cdot}$ |
| | | | | | | | $y^{..}$ | $\bar{y}^{..}$ |

Fuente: Montgomery, 2004, p.60.

Donde:

$$y_{i \cdot} = \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad \bar{y}_{i \cdot} = \frac{y_{i \cdot}}{n} \quad i = 1, 2, 3, \dots, a \quad \text{Ec. 26}$$

$$y^{..} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij} \quad \bar{y}^{..} = \frac{y^{..}}{N} \quad N = a \cdot n \quad \text{Ec. 27}$$

Nótese que cada nivel equivale a una muestra aleatoria de n datos (individuos) asociados a la variable aleatoria Y .

El análisis de varianza de un factor, según Montgomery (2004), se basa en un modelo lineal que tiene dos variantes.

- Modelo de medias. Para predecir una observación y_{ij} , utilizando la media de cada nivel μ_i tomando en cuenta el componente de error aleatorio respectivo ε_{ij} .

$$y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, a \end{cases} \quad \text{Ec. 28}$$

- Modelo de efectos. Cuando se desea tomar en cuenta los efectos de los cambios deliberados, la media de cada nivel se forma por la suma de la media global de datos μ y el efecto del tratamiento τ_i .

$$\mu_i = \mu + \tau_i \quad \mu = \frac{1}{a} \cdot \sum_{i=1}^a \mu_i \quad \text{Ec. 29}$$

Dando como resultado un modelo corregido

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, a \end{cases} \quad \text{Ec. 30}$$

Estas estructuras de variación deben cumplir las siguientes suposiciones:

- La variable aleatoria y debe ajustarse a una distribución normal $y_{ij} \sim N(\mu + \tau_i, \sigma^2)$.
- Los residuos del modelo también deben ajustarse a una distribución normal con media igual a cero $\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)$.
- Finalmente, las varianzas de los niveles deben ser homogéneas, es decir: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \dots = \sigma_a^2$.

Con esto es posible plantear un análisis de varianza, estando conscientes de los enfoques con los que se puede realizar, el enfoque de efectos fijos y el de efectos aleatorios o componentes de la varianza, siendo el primero el que implica una manipulación de variables de control por parte del experimentador, de tal manera que la variación sea insignificante.

El objetivo es conocer si la variación deliberada del factor posee un efecto significativo sobre la variable respuesta, o su distribución es solo causada por los factores no controlados y el azar. Para esto se plantea la siguiente hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_a$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \text{ para al menos un par } (i, j)$$

la cual indica que se va a probar si todos los valores promedio de cada nivel del factor son iguales como hipótesis nula y si al menos dos de estas tienen una diferencia significativa como hipótesis alterna. Esto también puede plantearse a través de los efectos.

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \dots = \tau_a = 0$$

$$H_1: \tau_i \neq 0 \text{ para al menos un nivel } i$$

Esta es una expresión equivalente, que indica que se va a probar si los efectos de todos los niveles sobre la media son nulos o existe al menos uno que es significativo. Para el proceso de probar la hipótesis nula, basándose en las expresiones desarrolladas por Walpole y Myers (1992), es necesario desglosar la variación del fenómeno, para esto se utilizan las sumas de diferencias cuadráticas, que funcionan como elemento de variación comparativa. En general, el error cuadrático para todos los datos del experimento estaría expresado como:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}^{\cdot\cdot})^2 \quad \text{Ec. 30}$$

Sin embargo, esto puede descomponerse al introducir la media de cada nivel “ $\bar{y}_i \cdot$ ”, para separar el componente deliberado de variación del componente aleatorio:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n [(y_{ij} - \bar{y}_i \cdot) + (\bar{y}_i \cdot - \bar{y} \cdot \cdot)]^2 \quad \text{Ec. 31}$$

Resulta una suma de cuadrados compuesta

$$SS_T = SS_\tau + SS_\varepsilon \quad \text{Ec. 32}$$

donde SS_τ es la variación debido al tratamiento y SS_ε debido al error aleatorio, dando la siguiente identidad:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y} \cdot \cdot)^2 = n \cdot \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i \cdot - \bar{y} \cdot \cdot)^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i \cdot)^2 \quad \text{Ec. 33}$$

Además, deben considerarse los grados de libertad como factor asociado a los posibles valores que la media de cada nivel puede tomar al experimentar, para el fenómeno en general estos serán el número total de datos menos la unidad, pero al descomponer la variación estos también se descomponen:

$$v_T = N - 1 \quad v_\tau = a - 1 \quad v_\varepsilon = a \cdot (n - 1) \quad \text{Ec. 34}$$

De esta forma al sumar los grados de libertad para el tratamiento v_τ y para el error aleatorio v_ε , se obtienen los grados de libertad totales del fenómeno v_T . Al dividir cada suma de cuadrados entre los respectivos grados de libertad se obtiene la varianza que representa al factor y la que representa al error aleatorio. Para cada nivel del factor entonces:

$$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i \cdot)^2 \quad i = 1, 2, 3, \dots, a \quad \text{Ec. 35}$$

Al combinar cada varianza se obtiene la varianza global para estimar la de la población de valores y_{ij} , que será $SS_\varepsilon / (N - a)$. Si realmente la hipótesis nula se cumple, la varianza de los tratamientos será una estimación de la varianza de todos los posibles datos y_{ij} , es decir σ^2 , y dicha estimación se repite con la varianza observada entre los datos, asociada al error aleatorio, si ambas

estimaciones son significativamente similares, podrá sospecharse de un valor diferente en los promedios de los niveles del factor, refutando la hipótesis nula.

Por tanto, los valores a comparar serán los cuadrados medios respectivos:

$$MS_{\tau} = \frac{SS_{\tau}}{a - 1} \qquad MS_{\varepsilon} = \frac{SS_{\varepsilon}}{N - a} \qquad \text{Ec. 36}$$

Para decidir cuál de las hipótesis del análisis de varianza es la aceptada se utiliza, generalmente la distribución F de Fisher. “El estadístico F se define como la relación de dos variables aleatorias ji cuadrada independientes, cada una dividida por su número de grados de libertad.” (Walpole y Myers, 1992, p. 234). Debe recordarse que la distribución ji cuadrada, que le da origen a F , es un caso especial de la distribución asimétrica Gamma y se utiliza para estimar varianzas poblacionales. Por tanto, el uso de F de Fisher, intenta estimar una relación de varianzas de dos poblaciones σ_1^2 y σ_2^2 , definiendo matemáticamente su estadístico de prueba como:

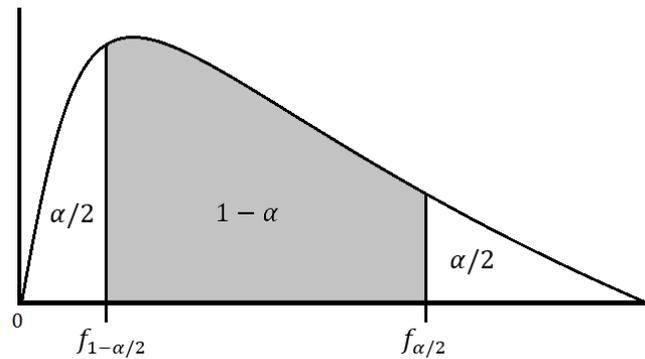
$$F = \frac{s_1^2/\sigma_1^2}{s_2^2/\sigma_2^2} \qquad \text{Ec. 37}$$

Al construir un intervalo de confianza para F , se puede estimar la relación de varianzas antes expuesta: $P[f_{1-\alpha/2}(v_1, v_2) \leq F \leq f_{\alpha/2}(v_1, v_2)] = 1 - \alpha$

$$P \left[\frac{s_1^2}{s_2^2} \cdot \frac{1}{f_{1-\alpha/2}(v_1, v_2)} \leq \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \leq \frac{s_1^2}{s_2^2} \cdot f_{\alpha/2}(v_2, v_1) \right] = 1 - \alpha \qquad \text{Ec. 38}$$

esto se realiza, estableciendo un nivel de significancia a conveniencia.

Figura 15. Intervalo de confianza para la distribución F



Fuente: Walpole y Myers, 1992, p. 279.

En el análisis de varianza se realiza la comparación entre la media cuadrática de los efectos y la media cuadrática del error de estimación, utilizando el teorema de Cochran se demuestra que al cumplirse las suposiciones antes expuestas, SS_T/σ^2 , SS_τ/σ^2 y SS_ε/σ^2 son variables aleatorias que siguen la distribución ji cuadrada con grados de libertad $N - 1$, $a - 1$ y $N - a$ respectivamente al demostrarse que: $\nu_T = \nu_\tau + \nu_\varepsilon$

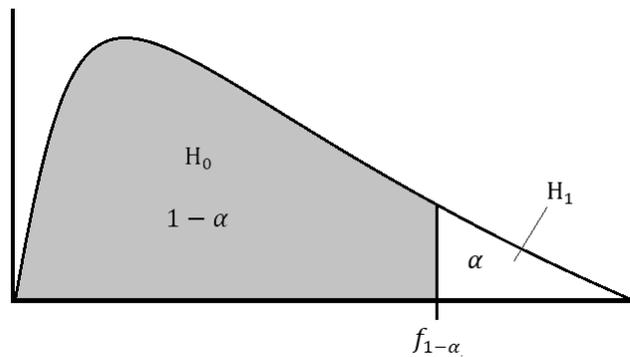
$$a - 1 + a \cdot (n - 1) = a - 1 + a \cdot n - a = a \cdot n - 1 = N - 1 \quad \text{Ec. 39}$$

Para probar la hipótesis nula el cociente de F debe ser:

$$F = \frac{SS_\tau/(a - 1)}{SS_\varepsilon/(N - a)} = \frac{MS_\tau}{MS_\varepsilon} \quad \text{Ec. 40}$$

y el criterio para decidir en la hipótesis será unilateral, según la figura 16:

Figura 16. **Criterio de decisión para análisis de varianza utilizando F**



Fuente: Montgomery, 2004, p. 72.

Si el estadístico F sobrepasa el valor crítico $f_{1-\alpha}(a - 1, N - a)$, entonces se rechaza la hipótesis nula, lo que indica que existe un efecto en algún nivel del factor con un nivel de significancia considerable, de lo contrario, todos los valores medios poblacionales son iguales. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla V. **Resultados de un análisis de varianza**

| Fuente de variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | F |
|---------------------|--|--------------------|---|--------------------------------------|
| Factor | $SS_{\tau} = n \cdot \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot})^2$ | $a - 1$ | $MS_{\tau} = \frac{SS_{\tau}}{a - 1}$ | $\frac{MS_{\tau}}{MS_{\varepsilon}}$ |
| Error aleatorio | $SS_{\varepsilon} = SS_T - SS_{\tau}$ | $N - a$ | $MS_{\varepsilon} = \frac{SS_{\varepsilon}}{N - a}$ | |
| Total | $SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{\cdot\cdot})^2$ | $N - 1$ | | |

Fuente: Montgomery, 2004, p.63.

Si $F < f_{1-\alpha}(a-1, N-a)$ entonces se acepta la hipótesis nula, de lo contrario, si $F > f_{1-\alpha}(a-1, N-a)$ entonces se rechaza la hipótesis nula. Para estimar los parámetros del modelo, debe tomarse en cuenta que los estimadores son los siguientes:

$$\begin{aligned}\hat{\mu} &= \bar{y} \cdot \cdot \\ \hat{t} &= \bar{y}_i \cdot - \bar{y} \cdot \cdot \quad i = 1, 2, \dots, a \\ \hat{\sigma}^2 &= MS_{\varepsilon}\end{aligned} \quad \text{Ec. 41}$$

Para plantear los intervalos de confianza se suele utilizar la distribución de probabilidades simétrica t de Student, como lo exponen Walpole y Myers (1992), ya que la varianza poblacional de los datos del experimento permanece desconocida. El intervalo de confianza de la media de un nivel del factor está dado por:

$$\mathcal{P}\left(\bar{y}_i \cdot - t_{(\alpha/2, N-a)} \cdot \sqrt{\frac{MS_{\varepsilon}}{n}} \leq \mu_i \leq \bar{y}_i + t_{(\alpha/2, N-a)} \cdot \sqrt{\frac{MS_{\varepsilon}}{n}}\right) = 1 - \alpha \quad \text{Ec. 42}$$

En el caso de una comparación entre las medias de dos niveles, se modifica de la siguiente manera:

$$\mathcal{P}\left((\bar{y}_i - \bar{y}_j \cdot) - t_{(\alpha/2, N-a)} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot MS_{\varepsilon}}{n}} \leq \mu_i - \mu_j \leq (\bar{y}_i - \bar{y}_j \cdot) + t_{(\alpha/2, N-a)} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot MS_{\varepsilon}}{n}}\right) = 1 - \alpha \quad \text{Ec. 43}$$

Para verificar que el modelo $y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$ describe correctamente las observaciones del experimento, es necesario hacer un análisis de residuos, dados por:

$$e_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_{ij} \quad \text{Ec. 44}$$

donde \hat{y}_{ij} es la estimación del modelo para la observación real y_{ij} , dada por la sumatoria de la media estimada y el efecto estimado del factor:

$$\hat{y}_{ij} = \hat{\mu} + \hat{t} = \bar{y} \cdot \cdot + (\bar{y}_i - \bar{y} \cdot \cdot) = \bar{y}_i \quad \text{Ec. 45}$$

Por tanto, el estimador de cualquier observación es la media de cada nivel del factor.

2.2.2. Supuestos de un análisis de varianza

Una vez calculados los residuos de la estimación, se pueden hacer diferentes pruebas de normalidad para el supuesto $\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)$, tanto gráficamente como analíticamente, con esto se comprueba que una estimación aceptable es el valor más probable que se puede obtener.

La gráfica de probabilidad normal para los residuos es una forma simple de asegurar el supuesto, consiste en graficar cada residuo y su probabilidad correspondiente. En este diagrama la cercanía de los puntos a la recta central, indica un buen ajuste con la distribución normal, teniendo un intervalo de confianza para discriminar puntos atípicos, los cuales deben ser analizados cuidadosamente cuando se presenten. Para asegurar el supuesto es necesario una prueba con mayor potencia.

2.2.2.1. Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Es una prueba de bondad de ajuste que se utiliza en casos donde los datos de una muestra no están agrupados debido a que la variable aleatoria de estudio es continua, a diferencia de otras que requieren agrupación.

“Ésta se basa en una comparación entre las funciones de distribución acumulativa que se observan en la muestra ordenada y la distribución propuesta bajo la hipótesis nula ($\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)$). Si esta comparación revela una diferencia suficientemente grande entre las funciones de distribución muestral y propuesta, entonces la hipótesis nula de que la distribución es $F_0(x)$, se rechaza.” (Canavos, 1998, pp. 368 & 369)

Al ordenar los datos, las comparaciones antes mencionadas se realizan como diferencias de valores empíricos $S_n(x)$ respecto a los valores de la distribución normal $N(x)$. El estadístico para esta prueba es la máxima diferencia entre las dos distribuciones:

$$D_n = \max|S_n(x) - N(x)| \quad \text{Ec. 46}$$

La distribución del estadístico D_n no depende de la distribución normal, lo cual confiere a la prueba una potencia aceptable para muestras de tamaño variable. La región de densidad probabilística para D_n está definida, para un nivel de significancia α , como:

$$\mathcal{P}\left(D_n > \frac{c}{\sqrt{n}}\right) = \alpha \quad \text{Ec. 47}$$

donde c es un término cuantitativo que define el límite crítico para considerar significativa una diferencia máxima, en forma independiente del tamaño de la muestra, por tanto $d_{n,c} = c/\sqrt{n}$. Cuando la diferencia es menor al dato crítico, con una confianza del $(1 - \alpha)\%$ la distribución de los errores se considera normal.

De no cumplirse la normalidad en los residuos, el modelo en el que se basa en análisis de varianza debe ser modificado, ya sea mediante la adición de fuentes de variación o un replanteo del diseño experimental.

Otro supuesto que deben cumplir los residuos es el de independencia, el cual se verifica con un diagrama que los exponga en función del orden en que fueron tomados. Con este diagrama pueden ser detectados patrones de correlación que puedan anular la aleatoriedad del experimento, con lo que deja de ser un proceso estadístico robusto y sus conclusiones perderán veracidad.

De igual manera se puede generar una gráfica de residuos en función de los valores ajustados, la cual, para confirmar la robustez, no debería tener ningún patrón o estructura fija.

2.2.3. Potencia del experimento

Según el análisis realizado por Navidi (2006), la potencia de un experimento se define como la probabilidad de rechazar la hipótesis nula del análisis de varianza, estimado mediante la distribución F de Fisher, lo cual permite dimensionar la sensibilidad del mismo. Esto es afectado metodológicamente por la incertidumbre que aportan los instrumentos de medición y las habilidades del investigador, pero estadísticamente es afectado por tres elementos, la variación causada por los efectos, que se expresa como una suma de cuadrados, la desviación estándar de los errores del modelo y el tamaño de la muestra en cada tratamiento:

$$\mathcal{P}(p_F < \alpha) = f\left(\left[\sum_i \tau_i^2\right], \sigma_\varepsilon, n_i\right) \quad \text{Ec. 48}$$

donde τ_i es el efecto causado por el factor i , σ_ε es la desviación estándar del modelo y n_i el tamaño de la muestra para el tratamiento i .

2.2.4. Contrastes para medias en experimentos de un factor

Cuando la hipótesis nula del análisis de varianza es rechazada, se sabe que existe al menos un valor promedio para un tratamiento que es diferente a los demás, pero esa información es insuficiente para caracterizar el comportamiento de las variables. Los contrastes permiten estimar con mayor precisión dónde existen diferencias e igualdades en los efectos, mediante comparaciones pareadas, según lo explica Navidi (2006). Los procedimientos más utilizados se explican a continuación.

2.2.4.1. Diferencia mínima significativa de Fisher

Las diferencias comparativas para cada par de tratamientos como también es explicado por Navidi (2006), corresponden al intervalo de confianza de la diferencia de las medias de cada par de tratamientos, por ejemplo, para el tratamiento 1 y 2, las medias a comparar darían la diferencia $\bar{y}_1 - \bar{y}_2$, con la cual se intenta estimar el intervalo para la diferencia poblacional $\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2$, mediante la distribución t de Student con $v_\varepsilon = N - a$, utilizando como varianza el cuadrado medio del error MS_ε y tomando en cuenta el tamaño de muestra de cada tratamiento n_1 y n_2 en una combinación:

$$\mathcal{P} \left[(\bar{y}_1 - \bar{y}_2) - t_{(v_\varepsilon, \frac{\alpha}{2})} \cdot \sqrt{MS_\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \leq \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 \right. \\ \left. \leq (\bar{y}_1 - \bar{y}_2) + t_{(v_\varepsilon, \frac{\alpha}{2})} \cdot \sqrt{MS_\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \right] = 1 - \alpha \quad \text{Ec. 49}$$

Si el intervalo contiene al valor cero, es decir, sus límites poseen signos diferentes, entonces la diferencia de estas medias se considera insignificante, con un $(1 - \alpha)\%$ de confianza.

2.2.4.2. Método de Tukey-Kramer

Este método plantea intervalos similares a los de Fisher, pero utiliza una distribución con intervalos más amplios, denominada q con v_ε y a grados de libertad, que implica una mayor permisividad para considerar una diferencia como existente, el error de estimación para este intervalo suele denominarse “diferencia honestamente significativa (DHS)” (Navidi, 2006, p. 651).

$$\begin{aligned}
\mathcal{P} \left[(\bar{y}_1 \cdot - \bar{y}_2 \cdot) - q_{(a, \nu_\varepsilon, \frac{\alpha}{2})} \cdot \sqrt{MS_\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \leq \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 \right. \\
\left. \leq (\bar{y}_1 \cdot - \bar{y}_2 \cdot) + q_{(a, \nu_\varepsilon, \frac{\alpha}{2})} \cdot \sqrt{MS_\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \right] = 1 - \alpha
\end{aligned}$$

Ec. 50

Nuevamente, un intervalo que incluye a cero, representa una diferencia insignificante con un $(1 - \alpha)\%$ de confianza.

2.2.4.3. Método de Dunnett

Cuando un experimento requiere un nivel de control, en un factor con media μ_c , las comparaciones se hacen para cada caso, con media μ_i , contra dicho valor fijo. “El procedimiento de Dunnett es una modificación de la prueba t común.” (Montgomery, 2004, p.103). El intervalo de confianza en este caso se estima mediante la distribución D de Dunnett, que depende del nivel de significancia con ν_τ y ν_ε grados de libertad. El intervalo se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P} \left[(\bar{y}_i \cdot - \bar{y}_c \cdot) - D_{(\alpha, \nu_\tau, \nu_\varepsilon)} \cdot \sqrt{MS_\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_c} \right)} \leq \bar{\mu}_i - \bar{\mu}_c \right. \\
\left. \leq (\bar{y}_i \cdot - \bar{y}_c \cdot) + D_{(\alpha, \nu_\tau, \nu_\varepsilon)} \cdot \sqrt{MS_\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_c} \right)} \right] = 1 - \alpha
\end{aligned}$$

Ec. 51

2.2.4.4. Método de Hsu

Este método, como lo exponen García-Villalpando, Castillo-Morales, Ramírez-Guzmán, Rendón-Sánchez y Larqué-Saavedra (2001) hacen comparaciones de las medias de todos los niveles contra el nivel que presenta

la mejor media, diferente al que se está analizando, que puede ser la más alta o la más baja, según la aplicación. Con esto es posible asegurar con un nivel de confianza establecido, que el nivel analizado con media muestral $\bar{y}_i \cdot$ es significativamente diferente al nivel con media máxima $\max\{\bar{y}_j \cdot\}$ donde $j \neq i$ (en el caso de estudio, el máximo es el mejor). Esta diferencia $\mu_i - \max\{\mu_j\}_{j \neq i}$ se estima con la distribución D de Dunnett cuyo evento es el máximo de a (número de niveles) variables “que siguen la distribución t multivariada con correlaciones iguales a $1/2$ ” (García-Villalpando et al., 2001), asociado a un nivel de confianza α y v_ε grados de libertad. La varianza sigue siendo el cuadrado medio del error proveniente del ANOVA, dando entonces un intervalo de la forma siguiente:

$$\mathcal{P} \left[\min \left\{ \left(\bar{y}_i \cdot - \max\{\bar{y}_j \cdot\}_{j \neq i} \right) - D_{(a, v_\varepsilon, \alpha, \frac{1}{2})} \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{MS_\varepsilon}{n_i}}, 0 \right\} \leq \mu_i - \max\{\mu_j\}_{j \neq i} \right. \\ \left. \leq \max \left\{ \left(\bar{y}_i \cdot - \max\{\bar{y}_j \cdot\}_{j \neq i} \right) + D_{(a, v_\varepsilon, \alpha, \frac{1}{2})} \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{MS_\varepsilon}{n_i}}, 0 \right\} \right] = 1 - \alpha \quad \text{Ec. 52}$$

En este caso las diferencias deberían ser negativas, excepto para el nivel con varianza máxima. Un intervalo con un extremo igual a cero indica que la diferencia es significativa, ya sea positiva o negativa.

2.2.5. Diseño por bloques aleatorizados

El diseño por bloques se utiliza cuando existe un factor perturbador conocido, que puede controlarse mediante la clasificación agrupada de los datos. “Un factor perturbador puede definirse como un factor del diseño que probablemente tenga un efecto sobre la respuesta, pero en el que no existe un interés específico.” (Montgomery, 2004, p. 126)

Los bloques se utilizan cuando la aleatorización podría no ser el mejor método para proteger el experimento de los factores perturbadores y cuando su fuente es conocida. Para reducir el error experimental al mínimo se plantea un diseño por bloques aleatorizados que prácticamente consiste en introducir una variable adicional de control que generalmente es categórica o funciona como tal.

El modelo asociado a este diseño es similar al anterior, según Montgomery (2004), pero con la adición de un efecto de bloque. Para a tratamientos y b bloques el modelo se expresa de la siguiente forma:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \beta_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases} \quad \text{Ec. 53}$$

donde μ es la media global, τ_i el efecto del factor, β_j el efecto del bloque y ε_{ij} será el error aleatorio asociado. En esta forma, la variabilidad de los datos puede desglosarse como:

$$SS_T = SS_\tau + SS_\beta + SS_\varepsilon \quad \text{Ec. 54}$$

2.2.6. Diseños factoriales

Los diseños factoriales, como también explica Montgomery (2004), consisten en el mejor método para el estudio experimental de factores y efectos, cuando existe más de una variable de control y de interés para el investigador. “Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores.” (Montgomery, 2004, p. 170).

Un diseño de dos factores estará definido por la siguiente expresión, para a niveles del primer factor, b niveles del segundo y n réplicas:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \gamma_j + (\tau \cdot \gamma)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad \text{Ec. 55}$$

donde μ es la media global, τ_i el efecto del factor, γ_j el efecto del segundo factor y ε_{ijk} será el error aleatorio asociado para la observación y_{ijk} . Las hipótesis que se van a probar en este caso se enmarcan en diferentes intereses, primero determinar si el efecto de cada factor es significativo:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \dots = \tau_a = 0$$

$$H_1: \tau_i \neq 0 \text{ para al menos un nivel } i$$

$$H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \dots = \gamma_b = 0$$

$$H_1: \gamma_j \neq 0 \text{ para al menos un nivel } j$$

Por último, se desea averiguar si los factores interactúan significativamente, incluyendo en el modelo el término $(\tau \cdot \gamma)_{ij}$ y su hipótesis sería:

$$H_0: (\tau \cdot \gamma)_{ij} = 0$$

$$H_1: (\tau \cdot \gamma)_{ij} \neq 0 \text{ para al menos una combinación } ij$$

2.2.7. Covariables

Para lograr que el modelo del análisis de varianza sea más preciso, también pueden utilizarse las covariables, que son variables aleatorias que no pueden ser controladas por el experimentador, pero sí pueden ser cuantificadas en forma conjunta a la variable respuesta. Estas variables tienen un efecto que puede medirse mediante una correlación, que se asume lineal o relacionada con una transformación lineal. Montgomery (2004) explica cómo los estimadores para la variable respuesta y_{ijk} pueden cambiar según el modelo de la recta, como para la media global $\hat{\mu} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \cdot \bar{x}..$, el modelo más utilizado tiene la forma siguiente, para un solo efecto principal τ_i :

$$y_{ij} = \beta_0 + \tau_i + \beta_1 \cdot \bar{x}_{ij} + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases} \quad \text{Ec. 56}$$

Al sustituir lo que el estimador está expresando $\mu = \beta_0 + \beta_1 \cdot \bar{x}_{..}$ se obtiene:

$$y_{ij} = (\mu - \beta_1 \cdot \bar{x}_{..}) + \tau_i + \beta_1 \cdot \bar{x}_{ij} + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases} \quad \text{Ec. 57}$$

lo que da origen a la forma más utilizada para este modelo, agrupando los valores del coeficiente angular:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \beta_1 \cdot (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_{..}) + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \end{cases} \quad \text{Ec. 58}$$

Entonces $\beta_1 \cdot (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_{..})$ es el efecto de la co-variable que puede luego ser evaluado con una prueba de significancia para determinar si debe o no continuar en el modelo de estimación. β_1 es estimado mediante los errores cuadráticos de cada variable, relacionados de la siguiente forma:

$$\hat{\beta}_1 = \left\{ \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n [(x_{ij} - \bar{x}_{i.}) \cdot (y_{ij} - \bar{y}_{i.})] \right\} / \left\{ \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_{i.})^2 \right\} \quad \text{Ec. 59}$$

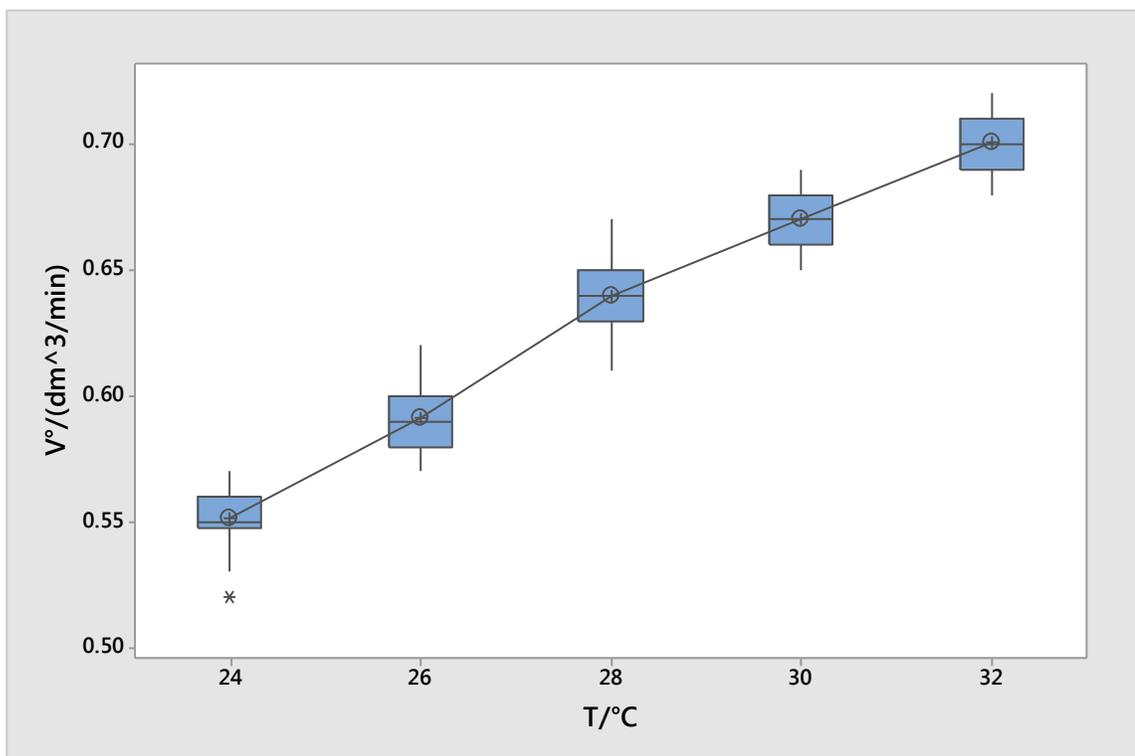
Este nuevo efecto tiene repercusión sobre todos los elementos del modelo y puede mejorarlo, si la significancia lo permite.

3. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

3.1. Efecto de la temperatura

A continuación, se presentan los resultados para el comportamiento del reactor electrolítico al modificar su temperatura.

Figura 17. Tasa de producción de hidrógeno y oxígeno en dm^3/min en función de la temperatura



Fuente: elaboración propia, Minitab 17 con datos experimentales.

En la figura 17 puede apreciarse cómo el aumento en dicha variable en el intervalo de 24 a 32°C provoca un ascenso proporcional en el flujo producido de los gases de interés. Para evaluar el efecto de la temperatura a las condiciones seleccionadas, el análisis de varianza en la tabla VI muestra que este factor provoca el 94.8% de la variación en el flujo de salida.

Tabla VI. **Análisis de varianza con un solo factor**

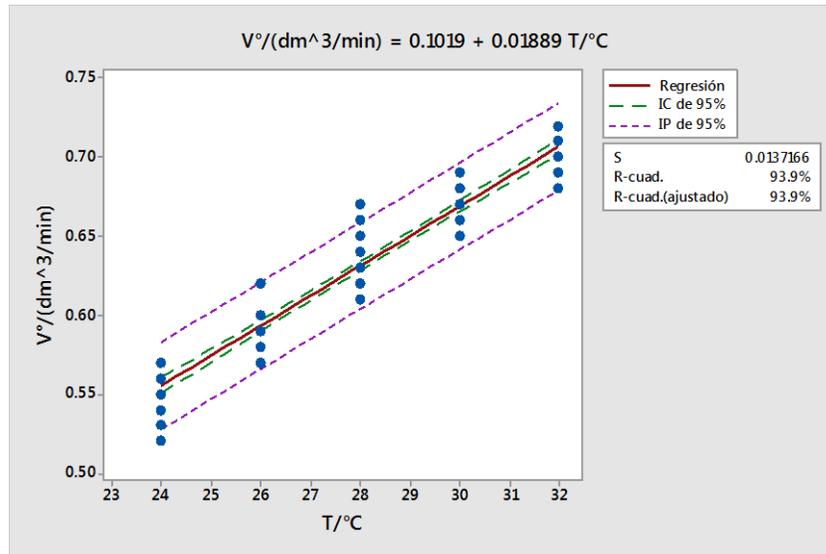
| Fuente de variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Contribución % | Cuadrado medio | <i>F</i> | <i>f_c</i> | <i>p</i> |
|---------------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------|----------|----------------------|----------|
| Temperatura | 4 | 0.25924 | 94.8 | 0.064810 | 387.8 | 2.48 | 0.000 |
| Error | 85 | 0.01421 | 5.2 | 0.000167 | | | |
| Total | 89 | 0.27345 | 100.0 | | | | |

Fuente: elaboración propia, utilizando Minitab 17 y datos experimentales.

La prueba para *F* de Fisher, muestra que el factor temperatura tiene un efecto significativo en el flujo volumétrico. Al evaluar las diferencias para todos los niveles con la prueba de Tukey, las diferencias contrastadas se consideran significativas con un 95% de confianza. Al estimar la potencia de la prueba, se determina que para diferencias mayores a 0.032dm³/min el experimento tiene prácticamente un 100% de probabilidad de detectarlas con un 95% de confianza.

La figura 18 muestra la tendencia de la producción gaseosa en términos de la temperatura, mostrando un comportamiento lineal significativo, ya que el coeficiente angular posee un valor significativo.

Figura 18. **Tendencia del efecto de la temperatura**



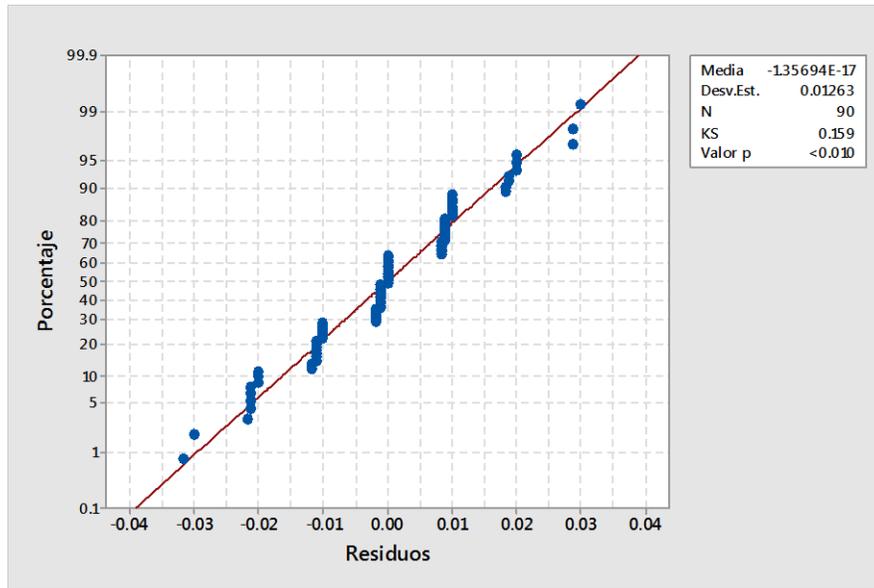
Fuente: Minitab 17 con datos experimentales.

Los supuestos del modelo para el análisis de varianza anterior fueron probados, en primer lugar, la normalidad de los residuos, a través de la prueba de Kolmogorov-Smirnov, que como lo muestra la figura 19, estos no siguen significativamente la distribución normal.

Quiere decir que el valor más probable en la desviación para la predicción no es cero, por consiguiente, el modelo debe ser modificado para mejorar su nivel de explicación para la variabilidad de la producción gaseosa.

Por esta razón, se descarta un modelo totalmente aleatorio simple y se opta por adicionar el efecto de covariables, en este caso la corriente eléctrica y la conductividad eléctrica del medio acuoso, lo cual no afecta las representaciones de las diferencias, solamente en la asignación del error. La tabla VII muestra los resultados de esta modificación.

Figura 19. Prueba de normalidad de residuos inicial



Fuente: Minitab 17 con datos experimentales.

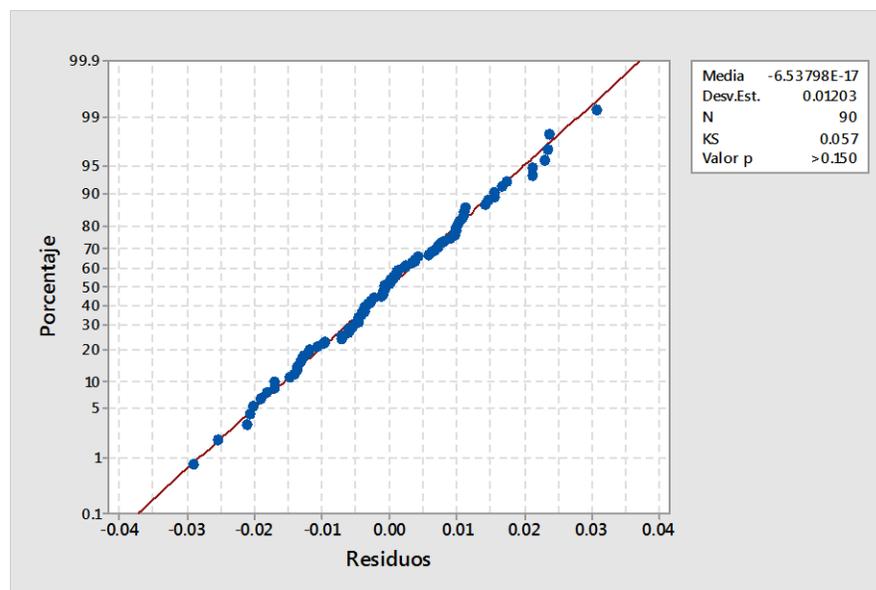
Tabla VII. Análisis de varianza para un factor y dos covariables

| Fuente de variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Suma de cuadrados ajustada | Cuadrado medio | F | f_c | p | |
|---------------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|----------|-------|-------|-------|
| Temperatura | 4 | 0.027867 | 0.027867 | 0.001227 | 44.88 | 2.482 | 0.000 | |
| Covariables | Corriente eléctrica | 1 | 0.145082 | 0.001227 | 0.001227 | 7.9 | 3.956 | 0.006 |
| | Conductividad eléctrica | 1 | 0.087611 | 0.000085 | 0.000085 | 0.54 | 3.956 | 0.463 |
| Error | 83 | 0.012885 | 0.012885 | 0.000155 | | | | |
| Total | 89 | 0.273446 | | | | | | |

Fuente: Minitab 17 y datos experimentales.

Al evaluar la distribución de los errores con la prueba de Kolmogorov-Smirnov, se obtiene un resultado a favor de la normalidad de dichos errores. Adicional al efecto de la temperatura, se hace presente la variación causada por la corriente eléctrica que transita por los conductores intermediarios del reactor.

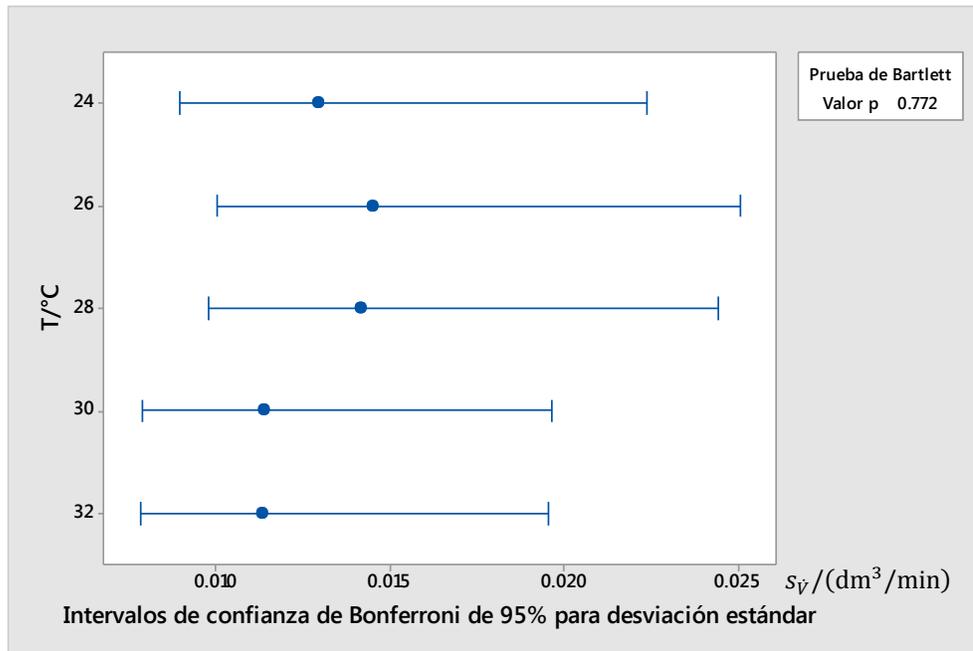
Figura 20. **Prueba de normalidad de residuos con efecto de covariables**



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Una vez confirmada la normalidad, se realiza una prueba para igualdad de varianzas basada en la distribución normal, siendo ésta la de Bartlett que confirma el supuesto, lo cual se muestra en la figura 21.

Figura 21. Prueba de igualdad de varianzas

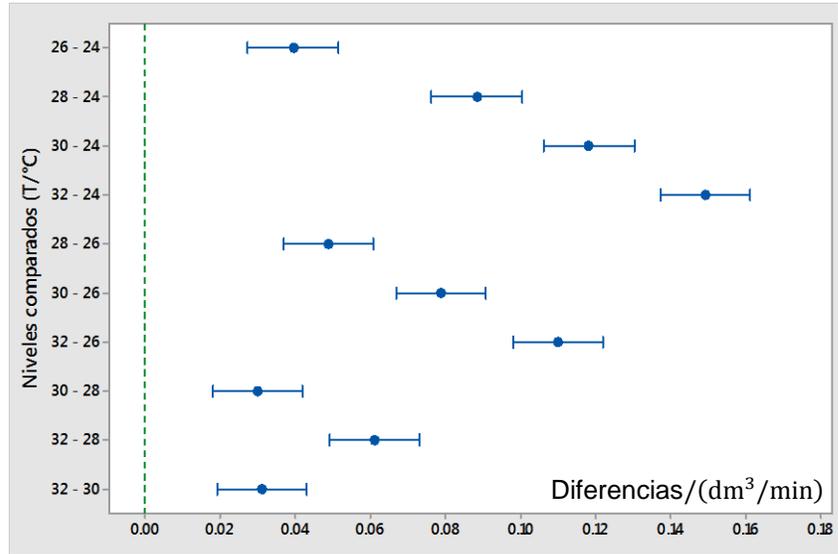


Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Luego de esto se realizan dos pruebas post-hoc, que poseen potencia aceptable para las condiciones del experimento con un factor: la prueba de Tukey y la prueba de Hsu (Figura 22 y 23). La distribución q de Tukey, genera intervalos de confianza más amplios para las diferencias, lo que se convierte en un criterio más estricto al existir mayor probabilidad de incluir al cero.

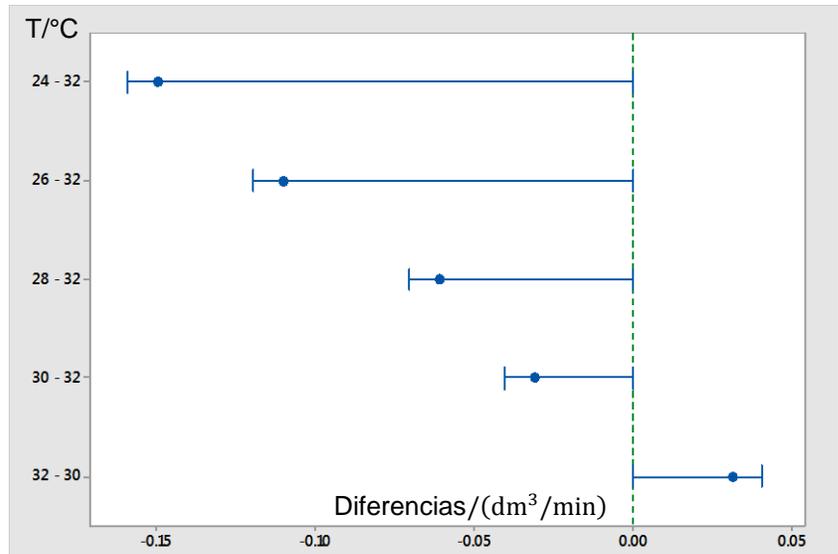
Se aprueba la hipótesis alterna en todos los casos, esto indica que todas las diferencias son significativas al comparar los efectos de la temperatura.

Figura 22. Intervalos de Tukey para diferencias de temperatura



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 23. Prueba de Hsu para el factor temperatura



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

3.2. Efecto de la concentración electrolítica

En este caso, el factor principal que se analizó es el de la concentración electrolítica en el medio acuoso del reactor, para hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Tabla VIII. **Análisis de varianza para el factor concentración con dos covariables y bloques para la identidad electrolítica**

| Fuente de variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados ajustada | Cuadrado medio | F | f_c | p |
|---|--------------------|----------------------------|----------------|-------|-------|-------|
| Concentración (C_0) | 4 | 0.210091 | 0.052523 | 94.99 | 2.424 | 0.000 |
| Soluto (Bloque) | 1 | 0.000635 | 0.000635 | 1.15 | 3.896 | 0.285 |
| Correlación corriente eléctrica (I) | 1 | 0.002445 | 0.002445 | 4.42 | 3.896 | 0.037 |
| Correlación conductividad eléctrica | 1 | 0.015405 | 0.015405 | 27,86 | 3.896 | 0.000 |
| Error | 172 | 0.095108 | 0.000553 | | | |
| Total | 179 | 0.886129 | | | | |

Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

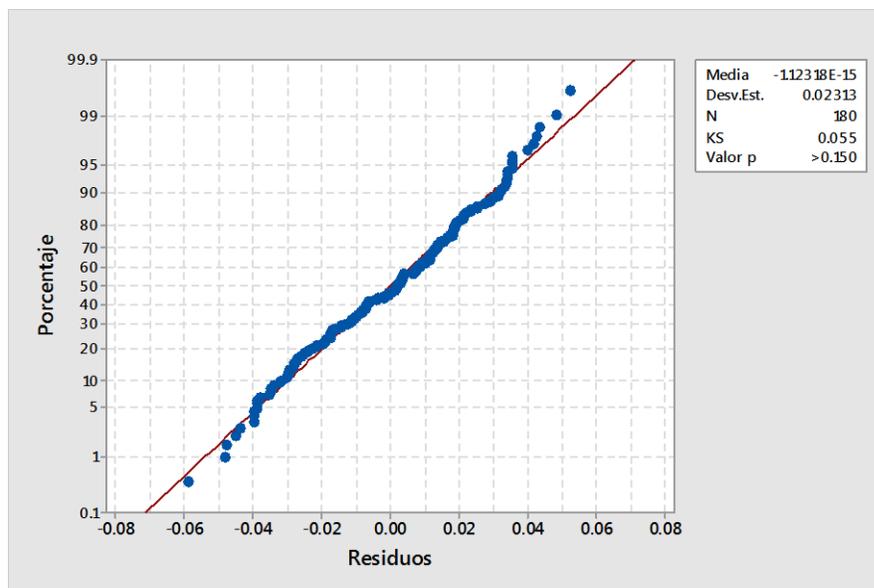
El efecto del soluto es insignificante, por lo que se realiza una corrección para evaluar mejor el efecto del resto de factores, lo que da como resultado el análisis de la tabla IX. La prueba de normalidad confirma el supuesto, que indica un aceptable manejo de la variabilidad.

Tabla IX. **Análisis de varianza factor concentración con dos covariables**

| Fuente de variación | | Grados de libertad | Suma de cuadrados ajustada | Cuadrado medio | F | f_c | p |
|---------------------|-------------------------|--------------------|----------------------------|----------------|-------|-------|-------|
| Concentración | | 4 | 0.220063 | 0.055016 | 99.41 | 2.424 | 0.000 |
| Covariables | Corriente eléctrica | 1 | 0.007255 | 0.007255 | 13.11 | 3.896 | 0.000 |
| | Conductividad eléctrica | 1 | 0.035156 | 0.035156 | 63.52 | 3.896 | 0.000 |
| Error | | 173 | 0.095743 | 0.000553 | | | |
| Total | | 179 | 0.886139 | | | | |

Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

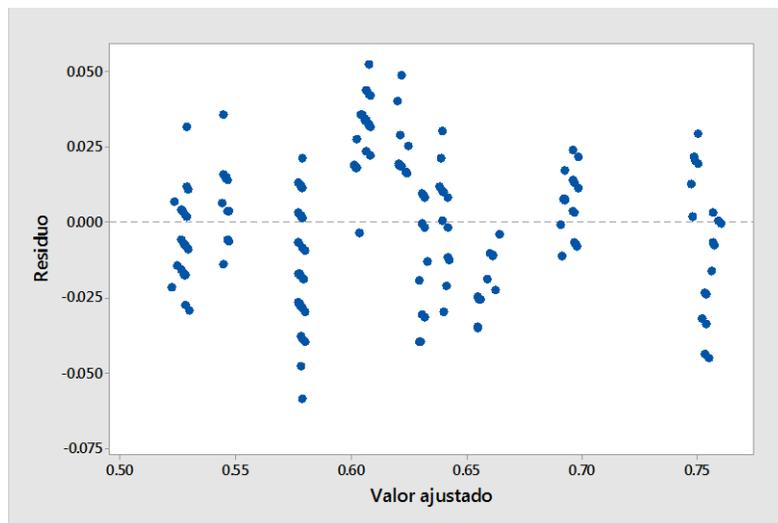
Figura 24. **Prueba de normalidad de residuos para el factor concentración y dos covariables**



Fuente: elaboración propia Minitab 17, con datos experimentales.

Para probar el supuesto de independencia de residuos, se analizó el diagrama de residuos en función de los valores ajustados o predichos por el modelo lineal, en donde no se hace evidente ningún patrón de variación sistemática, lo cual confirma que el proceso de aleatorización del experimento es efectivo.

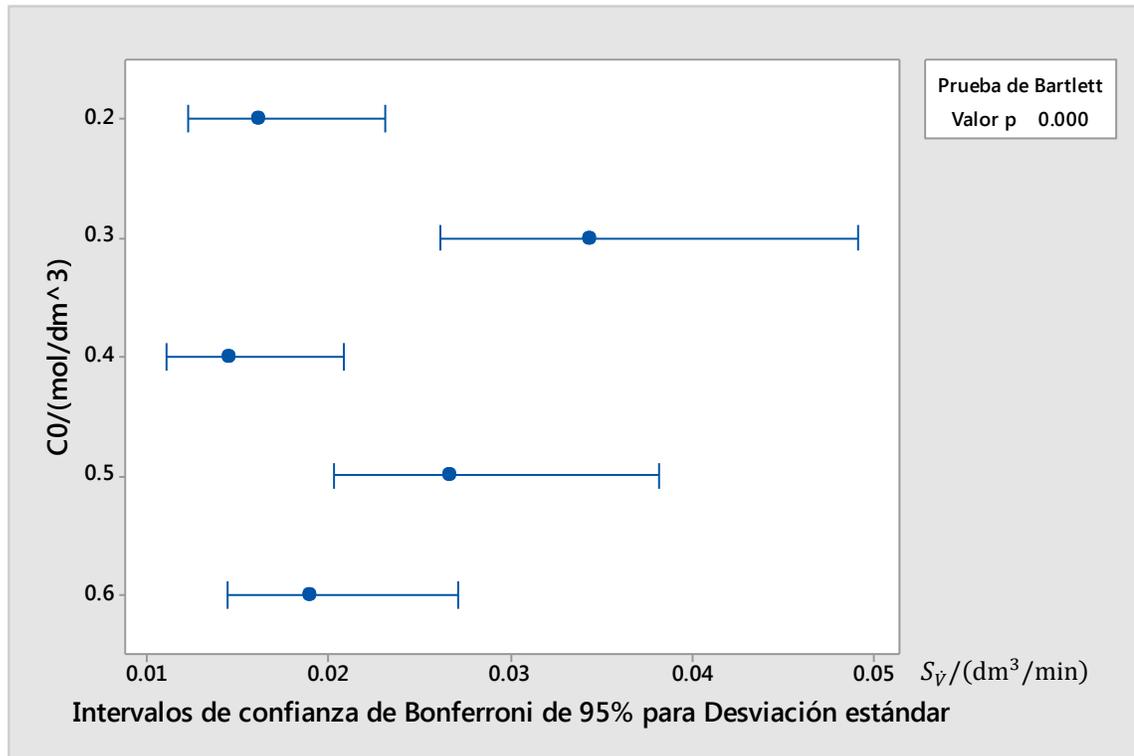
Figura 25. **Independencia gráfica de residuos**



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Con esto se prueba el supuesto de igualdad de varianzas, el cual aparentemente no se cumple para dos de los tratamientos.

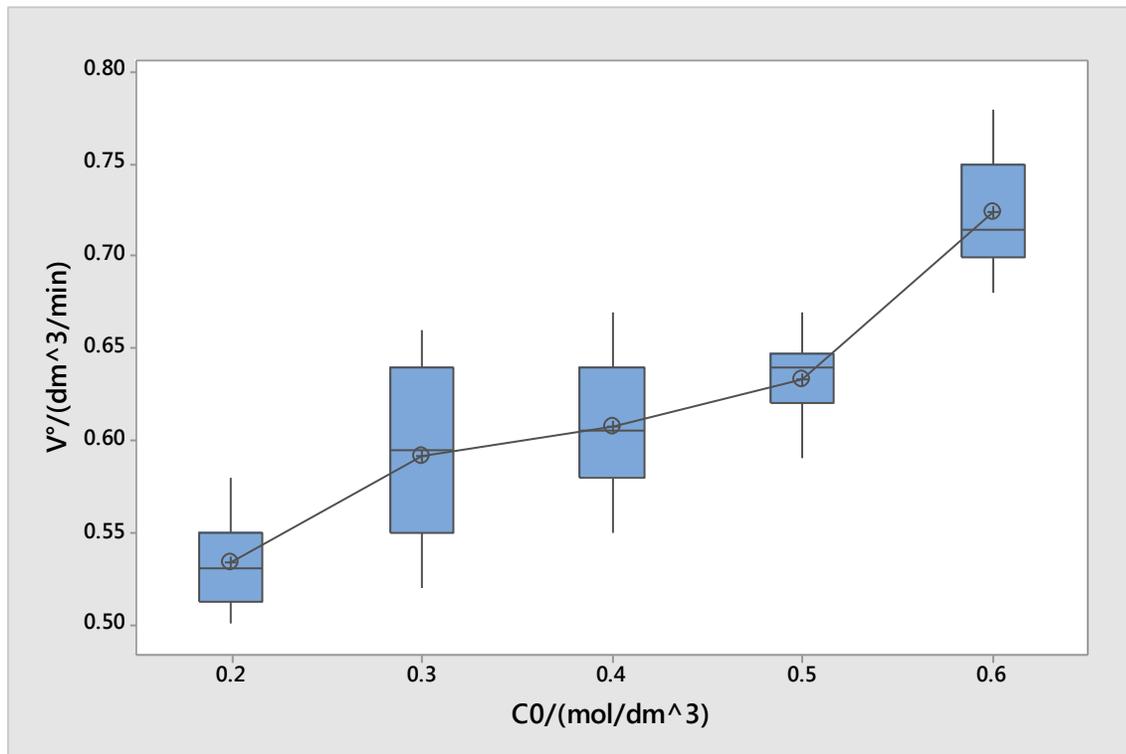
Figura 26. Prueba de igualdad de varianzas para los residuos



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Con esto se procede a caracterizar el comportamiento de la producción gaseosa de hidrógeno y oxígeno en función de la concentración inicial del electrolito disuelto en el medio de transferencia, independiente de su identidad (NaOH o KOH).

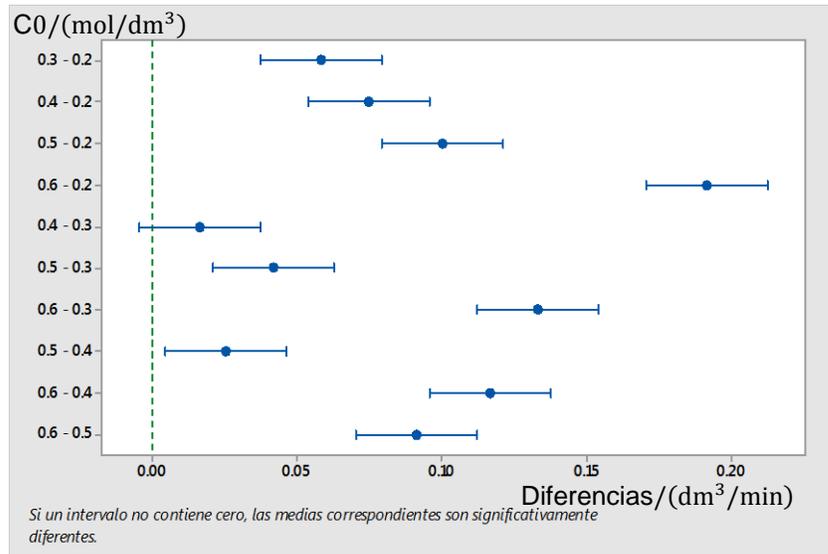
Figura 27. **Comportamiento de la producción gaseosa en función de la concentración inicial de electrolitos**



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

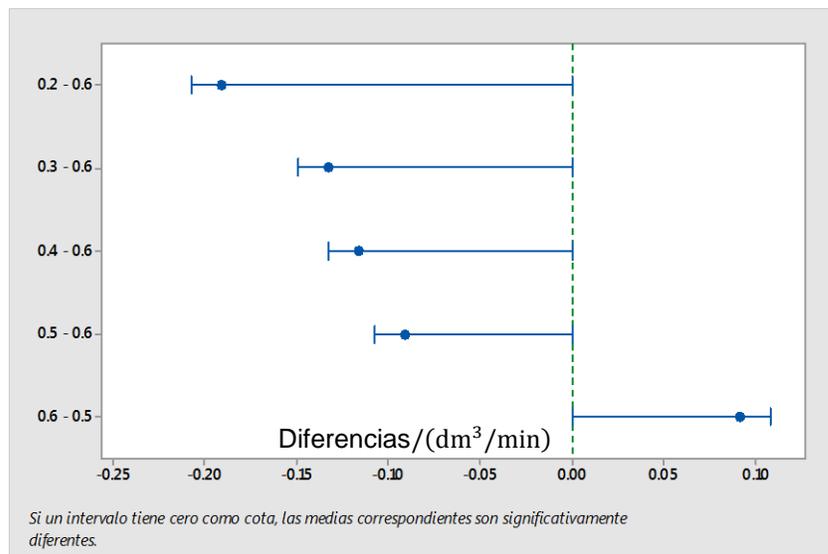
Luego se realizaron las comparaciones entre medias, que permitieron evaluar la significancia de las diferencias. En este caso existe una sola diferencia insignificante (con un 95 % de confianza) entre las concentraciones de 0.3 y 0.4 moles por litro, siendo un posible estancamiento cercano al valor aceptado como más probable. El resto de diferencias son significativas, aceptando la hipótesis respectiva e incluyendo este factor en el modelo principal desarrollado posteriormente.

Figura 28. **Comparación de medias utilizando la prueba de Tukey**



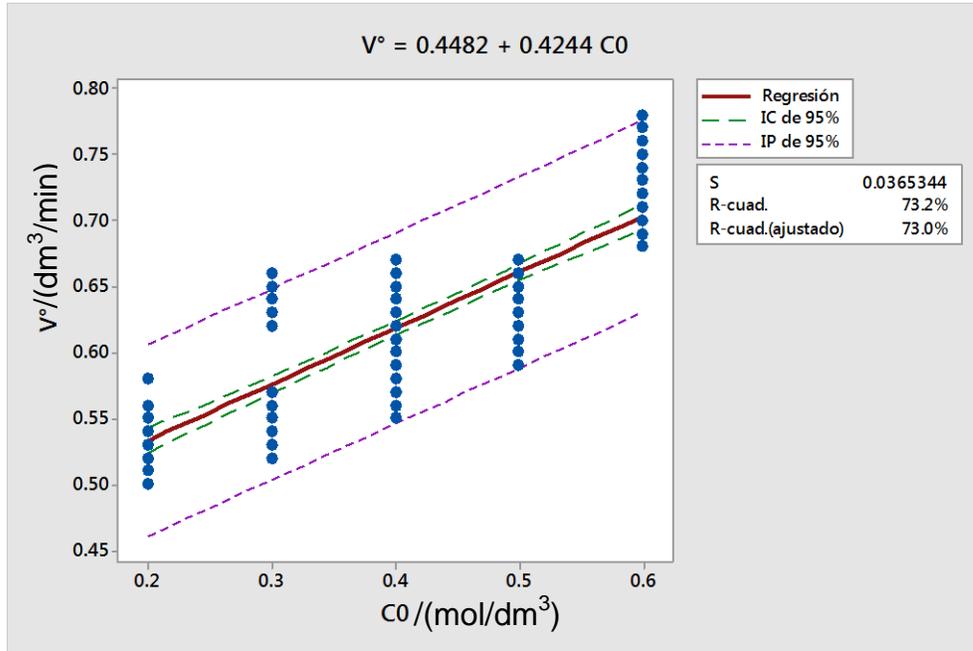
Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 29. **Comparación de medias utilizando método HSU**



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 30. Tendencia del efecto de la concentración



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

3.3. Modelación del comportamiento del reactor electrolítico

Con el fin de describir consistentemente el comportamiento del reactor, se utilizaron las teorías imperantes en la cinética química y el equilibrio de disociación en electrolitos, para establecer una transformación de variables que dio como resultado un modelo de regresión general modificado de la siguiente forma, respetando las dimensionales adecuadas para cada soluto:

$$\ln\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \left(\frac{1}{T/K}\right) + \beta_2 \cdot \ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right) + \beta_3 \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right)}{(T/K)} + \dots$$

$$\dots + \beta_4 \cdot \ln\left[\frac{I/(\text{mA})}{k_E/(\text{mS}/\text{mm})}\right] + \beta_5 \cdot \ln\left(k_E/(\text{mS}/\text{mm}) / \sqrt{\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}}\right)$$

Ec. 60

Para probar la potencia de las transformaciones realizadas, se analizó la varianza para los factores en forma independiente a las condiciones más probables. En el caso de la temperatura, con el modelo teórico probabilístico de Arrenius, incluyendo la transformación logarítmica más simple en las covariables:

$$\ln\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \left(\frac{1}{T/K}\right) + \beta_2 \cdot \ln[I/(\text{mA})] + \beta_3 \cdot \ln(k_E/(\text{mS}/\text{mm}))$$

Ec. 61

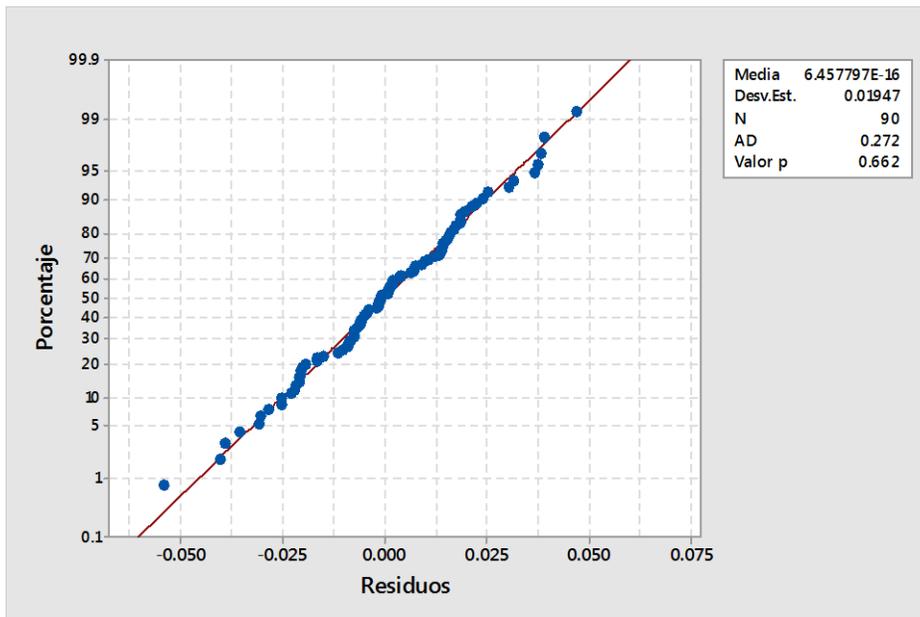
El análisis de varianza respectivo muestra significancia para el efecto de la temperatura, incluyendo en esto solamente a una de las covariables, la corriente eléctrica. Además, los residuos siguen la distribución normal en forma significativa, con un ajuste aún mejor que el de los otros modelos asociados a este efecto.

Tabla X. **Análisis del factor temperatura para modelo transformado**

| Fuente de variación | | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Cuadrado medio | <i>F</i> | <i>p</i> |
|---------------------|-----------------|--------------------|-------------------|----------------|----------|----------|
| Covariables | $\ln(I)$ | 1 | 0.003406 | 0.003406 | 8.38 | 0.005 |
| | $\ln(k_E)$ | 1 | 0.000190 | 0.000190 | 0.47 | 0.497 |
| Factor | $1/T$ | 4 | 0.065800 | 0.016450 | 40.47 | 0.000 |
| Error | Falta de ajuste | 71 | 0.028842 | 0.000406 | 1.00 | 0.545 |
| | Error puro | 12 | 0.004893 | 0.000408 | | |
| | Error total | 83 | 0.033736 | 0.000406 | | |
| Total | | 89 | 0.706680 | | | |

Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 31. **Residuos modelo transformado para temperatura**



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Luego se realizó el mismo proceso para la concentración inicial, con el siguiente modelo de regresión, basado en las teorías cinéticas explicadas con anterioridad, presentando los efectos que se muestran en la tabla XI.

$$\ln(\dot{V}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln(C_0) + \beta_2 \cdot \ln[I/k_E] + \beta_3 \cdot \ln(k_E/\sqrt{C_0}) \quad (62)$$

Tabla XI. **Análisis del factor concentración para modelo transformado**

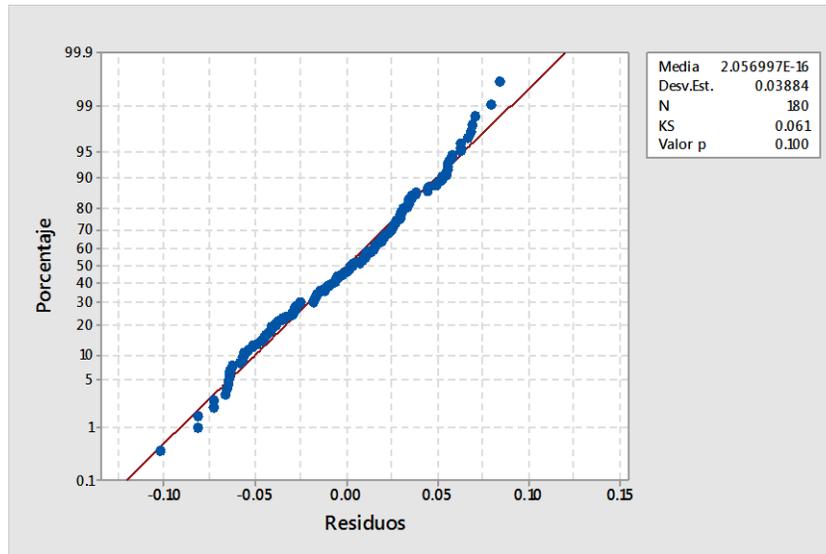
| Fuente de variación | | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Cuadrado medio | F | p |
|---------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------|-------|
| Covariables | $\ln[I/k_E]$ | 1 | 0.26985 | 0.007670 | 4.89 | 0.028 |
| | $\ln(k_E/\sqrt{C_0})$ | 1 | 1.44186 | 0.038729 | 24.67 | 0.000 |
| Bloques | Solutos | 1 | 0.09832 | 0.002059 | 1.31 | 0.254 |
| Factor | $\ln(C_0)$ | 4 | 0.21233 | 0.053084 | 33.82 | 0.000 |
| Error | Falta de ajuste | 143 | 0.26386 | 0.001845 | 8.72 | 0.000 |
| | Error puro | 29 | 0.00613 | 0.000211 | | |
| | Error total | 172 | 0.26999 | 0.001570 | | |
| Total | | 179 | 2.29235 | | | |

Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Al evaluar los residuos en esa configuración de variables, estos presentan una distribución normal, pero el efecto del bloque (solutos KOH o NaOH) es insignificante.

Después de este ajuste, el efecto de la concentración sigue siendo el que provoca la mayor variación, seguido por la covariable $\ln(k_E/\sqrt{C_0})$, que corresponde a lo planteado por la teoría de Debye-Hückel al modelar una solución electrolítica.

Figura 32. Residuos modelo transformado para concentración



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Finalmente, se planteó el modelo anidado que combina los dos factores principales, las dos covariables y el efecto de bloque para el soluto:

$$\ln \dot{V}_{ijk} = \mu_{\ln \dot{V}_{ijk}} + \tau_{\frac{1}{T_i}} + \theta_{\ln C_{0,j}} + \left(\tau_{\frac{1}{T}} \cdot \theta_{\ln C_0} \right)_{ij} + \psi_k + \beta_A \cdot \left[x_{\ln\left(\frac{I}{k_E}\right),ijk} - x_{\ln\left(\frac{I}{k_E}\right),\cdot\cdot} \right] + \beta_B \cdot \left[x_{\ln\left(\frac{k_E}{\sqrt{C_0}}\right),ijk} - x_{\ln\left(\frac{k_E}{\sqrt{C_0}}\right),\cdot\cdot} \right] + [\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{jk} + \varepsilon_{ijk}] \quad \text{Ec. 63}$$

Las transformaciones para las covariables se explican analizando las teorías de transporte iónico de Arrhenius y de Debye-Hückel. El análisis de varianza produce los resultados que se muestran en la tabla XII.

Tabla XII. **Análisis de varianza para la tasa de producción volumétrica de hidrógeno y oxígeno en función de variables transformadas**

| Fuente de Variación | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | F | p | β |
|---|-------------------|--------------------|----------------|--------|---------|---------|
| Modelo | 23.28 | 31 | 0.75 | 362.53 | <0.0001 | |
| ψ_k | 1.12 | 1 | 1.12 | 541.28 | <0.0001 | |
| $\theta_{\ln C_{0,j}}$ | 0.51 | 4 | 0.13 | 61.35 | <0.0001 | |
| $\frac{\tau_1}{T_i}$ | 4.14 | 4 | 1.03 | 499.5 | <0.0001 | |
| $x_{\ln\left(\frac{I}{k_E}\right),ijk}$ | 1.60E-03 | 1 | 1.60E-03 | 0.77 | 0.3797 | 0.01 |
| $x_{\ln\left(\frac{k_E}{\sqrt{C_0}}\right),ijk}$ | 0.2 | 1 | 0.2 | 97.08 | <0.0001 | -1.05 |
| $\left(\frac{\tau_1}{T} \cdot \theta_{\ln C_0}\right)_{ij}$ | 0.78 | 16 | 0.05 | 23.53 | <0.0001 | |
| ε_{jk} | 0 | 0 | 0 | sd | sd | |
| $\psi_k > \theta_{\ln C_{0,j}}$ | 0 | 8 | 0 | 0 | >0.9999 | |
| ε_{ij} | 0 | 0 | 0 | sd | sd | |
| $\theta_{\ln C_{0,j}} > \frac{\tau_1}{T}$ | 0 | 0 | 0 | sd | sd | |
| Error | 1.8 | 868 | 2.10E-03 | | | |
| Total | 25.08 | 899 | | | | |

Fuente: elaboración propia en InfoStat 2016, con datos experimentales.

De esta manera se corrige el modelo de regresión, luego de eliminar el efecto de la corriente eléctrica, el cual resulta insignificante.

$$\ln\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \left(\frac{1}{T/K}\right) + \beta_2 \cdot \ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right) + \beta_3 \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right)}{(T/K)} + \dots$$

$$\dots + \beta_4 \cdot \ln\left(k_E/(\text{mS}/\text{mm}) / \sqrt{\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}}\right)$$

Ec. 64

El análisis de correlación de la tabla XIII muestra el porcentaje de variación explicada por el modelo y el análisis de regresión presentado en la tabla XIV presenta la significancia de cada efecto en la tendencia de la variable respuesta, el flujo producido por el reactor.

Tabla XIII. **Análisis de correlación para el modelo con dos efectos, dos covariables y un bloque**

| S | r^2 | r^2 Ajustado | r^2 Predicción |
|-----------|--------|-------------------|---------------------|
| 0.0629747 | 0.8586 | 0.8578 | 85.64 |

Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Tabla XIV. **Análisis de regresión para el modelo con dos efectos, dos covariables y un bloque**

| Término | Coefficiente | Error de estimación | T | p | VIF |
|--|--------------|---------------------|--------|---------|----------|
| Constante | 5.526 | 0.655 | 8.44 | 0.000 | |
| $\ln\left(\frac{k_E}{\sqrt{C_0}}\right)$ | -0.7379 | 0.0965 | -7.65 | 0.000 | 64.62 |
| $\ln C_0$ | 5.546 | 0.587 | 9.45 | 0.000 | 11774.4 |
| $1/T$ | -1745 | 197 | -8.87 | 0.000 | 8.55 |
| $\frac{\ln C_0}{T}$ | 1643 | 175 | 9.40 | 0.000 | 11511.15 |
| Bloque NaOH | -0.07488 | 0.00431 | -17.39 | <0.0001 | 1.05 |

Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

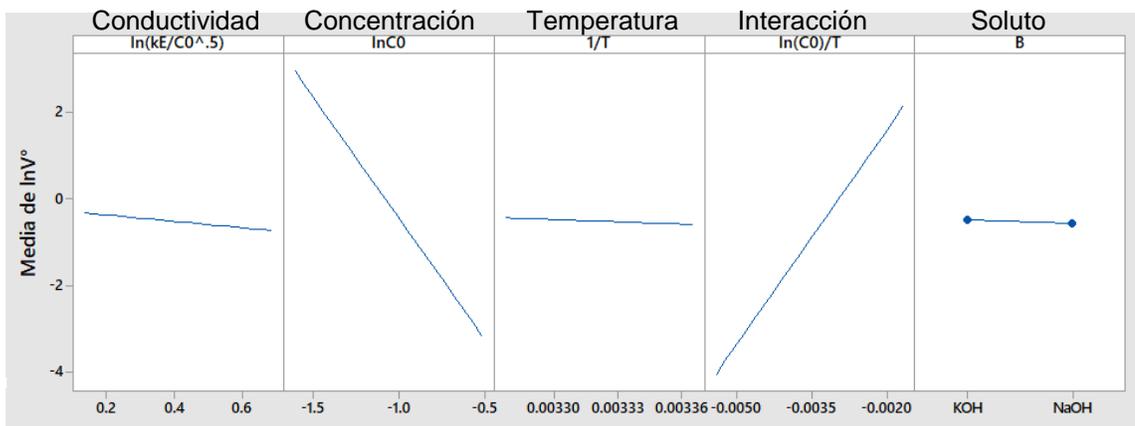
A continuación, se presentan las ecuaciones de regresión del modelo para cada soluto.

Tabla XV. Ecuaciones de regresión

| Soluto | Ecuación |
|--------|--|
| KOH | $\ln\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = 5.526 - \left(\frac{1745}{T/K}\right) + 5.546 \cdot \ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right) + 1643 \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right)}{(T/K)} + \dots$ $\dots + 0.7379 \cdot \ln\left(k_E/(\text{mS}/\text{mm})/\sqrt{\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}}\right)$ |
| NaOH | $\ln\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = 5.452 - \left(\frac{1745}{T/K}\right) + 5.546 \cdot \ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right) + 1643 \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right)}{(T/K)} + \dots$ $\dots + 0.7379 \cdot \ln\left(k_E/(\text{mS}/\text{mm})/\sqrt{\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}}\right)$ |

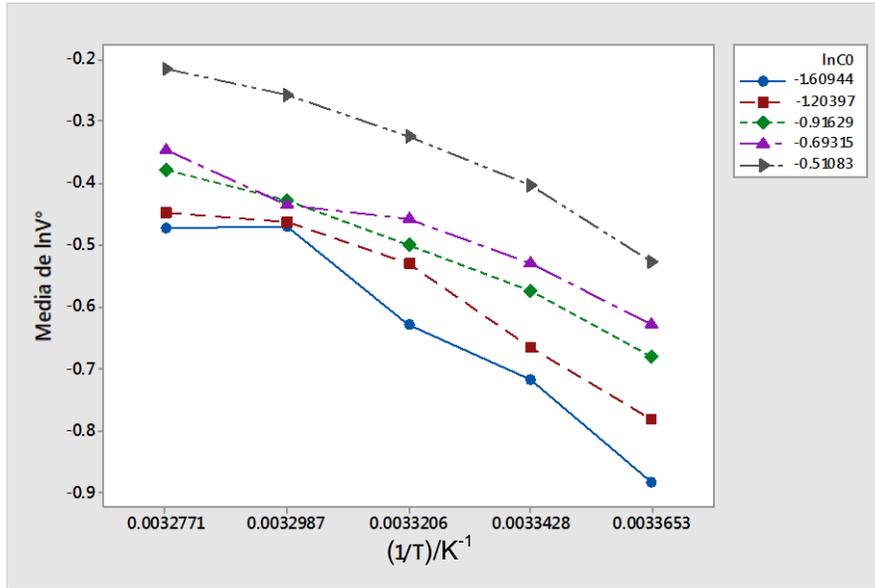
Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 33. Análisis gráfico de efectos transformados sobre la producción gaseosa



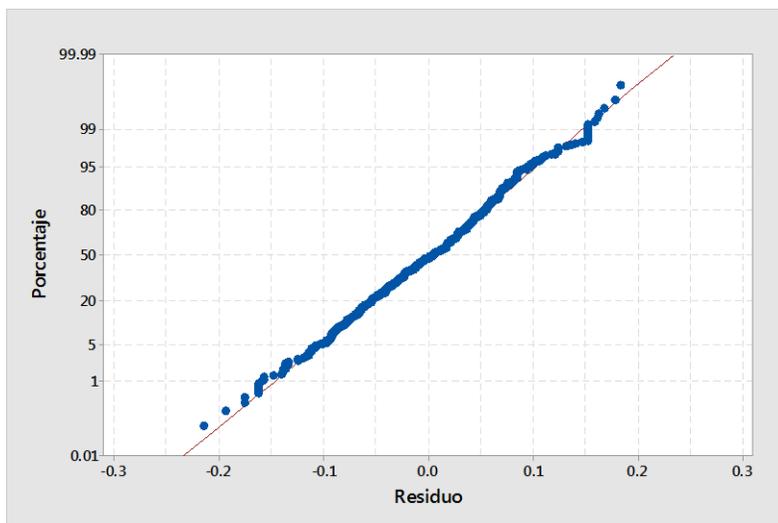
Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 34. Análisis de tendencia



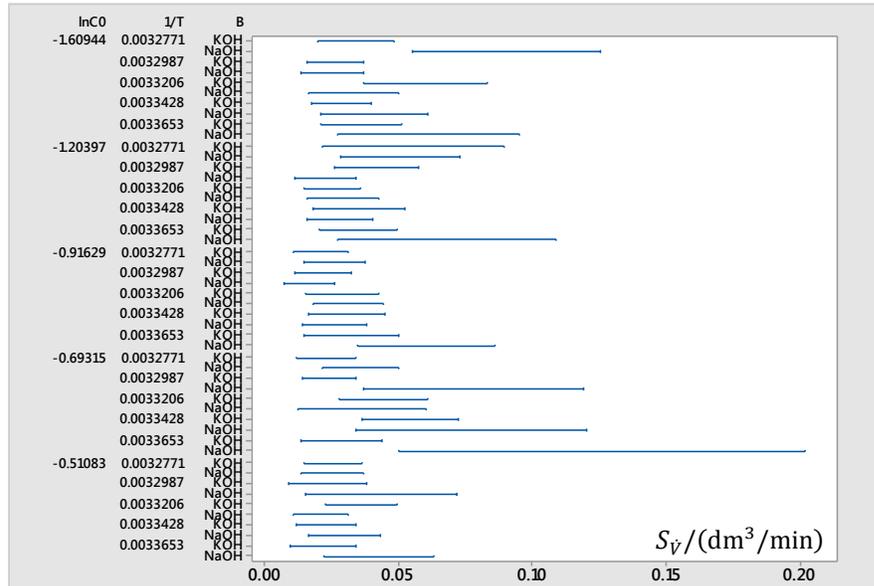
Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 35. Probabilidad para residuos de la regresión



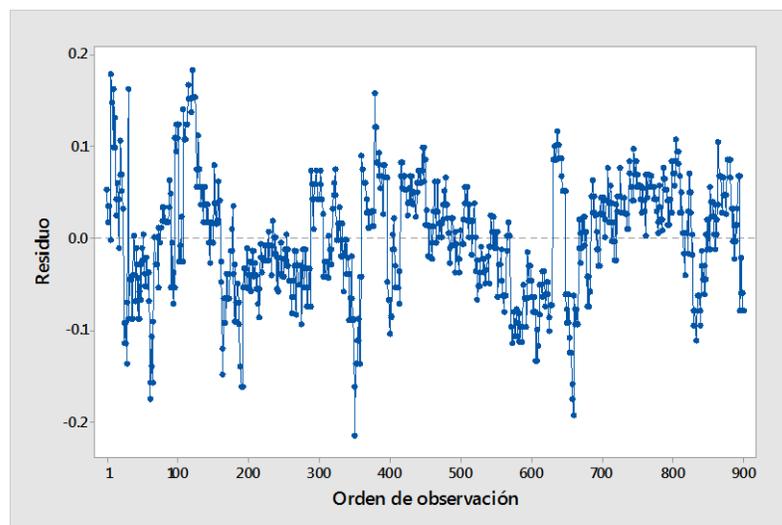
Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 36. Evaluación de la igualdad de varianzas



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

Figura 37. Residuos de la regresión en función de las observaciones



Fuente: elaboración propia en Minitab 17, con datos experimentales.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Efecto de la temperatura

Al analizar la tendencia de la tasa de producción se observa en la figura 17 un crecimiento lineal confirmado en la figura 18 con un coeficiente angular significativo, para un aumento de 1°C en promedio el flujo volumétrico de productos aumenta en 0.01889dm³/min.

A la concentración más probable, 0.4mol/dm³, la temperatura en principio tiene un efecto compuesto, que puede dar explicación a esta tendencia. En primer lugar, la temperatura se asocia microscópicamente con un nivel energético consistente con el movimiento molecular, que puede manifestarse en forma de traslación, rotación o vibración. Por tanto, las partículas de agua, cómo único reactivo del proceso, son aceleradas cuando se aumenta la temperatura, esto a su vez aumenta la frecuencia de colisiones entre las partículas de la solución y las del metal que sirve de conductor.

Como ya se mencionó, para que se lleve a cabo una reacción, las partículas reactivas deben adquirir un nivel energético tal que la mayoría de colisiones sobrepasen la barrera de la energía de activación. Cuando se calienta la celda la probabilidad de que cada colisión entre el agua y el acero de las placas sea exitosa, aumenta y permite una transformación más rápida de potencial eléctrico en potencial químico.

Además de esto, la temperatura tiene un efecto volumétrico, dilatando las tres fases presentes: los conductores sólidos, la solución líquida y la mezcla

gaseosa que se produce, esto tiene dos posibles consecuencias, un distanciamiento a nivel molecular y un descenso de la viscosidad en el caso de los fluidos. El distanciamiento de las partículas se asocia a una resistencia al contacto, ya que los medios continuos reducen la transferencia de cualquier fenómeno de transporte al aumentar su distancia intermedia. Sin embargo, la proporción de dicho elemento atenuante al parecer es insignificante en comparación con el resto, cuando se analiza la tendencia neta.

El descenso de la viscosidad facilita el movimiento, que en el caso de la solución electrolítica produce un efecto de convección natural de mezclado, homogenizando más rápido el medio de transferencia y facilitando la salida de gases del reactor, los cuales al ser retenidos actúan como obstáculo para la producción de más gases. El último factor asociado a la temperatura será de tipo eléctrico, ya que la conductividad de los conductores, tanto sólidos como acuosos es afectada por esta variable.

Cuando se analizan los supuestos del modelo incluido en el análisis de varianza, como una relación lineal, se descubre que la normalidad de los errores no se cumple, a pesar de que la potencia de la prueba es aceptable. Al corregir el modelo con la inclusión de las covariables, se están incluyendo los efectos adicionales que la temperatura tiene en otras variables, indirectamente se amplifica la recolección de evidencia en la influencia de la temperatura sobre los parámetros secundarios que aceleran la producción de gases. Esto se evidencia con la prueba de normalidad realizada nuevamente, pero debe subrayarse que la única covariable con efecto significativo en este caso es la corriente eléctrica, ya que seguramente se incrementa un flujo de electrones al dilatar los conductores y acelerar la vibración de sus partículas.

Las diferencias en las medias de los tratamientos son significativas en su totalidad, con un 95 % de confianza, según la prueba de Tukey, esto indica que una elevación o reducción de 2°C en la temperatura produce una diferencia significativa en el flujo de productos gaseosos. Según los postulados de Boltzman en la teoría cinética molecular, un aumento de dos grados equivale a 25J de energía cinética, adicionales a cada mol de partículas, que como se indicó antes, acelera la reacción aumentando las probabilidades de colisionar por parte de las partículas reaccionantes.

La prueba Hsu solo indica cuál es el tratamiento con media máxima, puede llegar a pensarse que, al aumentar indefinidamente la temperatura, la producción aumentará también de esta forma. El experimento no asegura esto, solamente en el intervalo evaluado puede inferirse que a 32°C se genera un flujo máximo de hidrógeno y oxígeno. Por tanto, en posibles condiciones de temperatura máxima, será, hasta cierto límite, una forma de maximizar la producción del reactor electrolítico para una mejor eficiencia de la combustión.

4.2. Efecto de la concentración electrolítica

La significancia del efecto de la concentración de electrolitos (NaOH y KOH) sobre la producción gaseosa del reactor, puede explicarse mediante la teoría de colisiones, pero asociada a un fenómeno electrostático. Los electrolitos del medio acuoso funcionan en este caso como catalizadores, pues mejoran el paso de electrones por el circuito, lo cual acelera el proceso redox que convierte la energía eléctrica en potencial químico y genera las partículas de menor estabilidad natural (H_2 y O_2) que se requiere producir a mayor velocidad.

En el caso de las covariables, su efecto está asociado también a la concentración de electrolito, pues la solución es la principal resistencia que puede encontrar el potencial eléctrico para transportar las cargas y la conductividad eléctrica proporciona una constante de proporcionalidad para el fenómeno de transporte respectivo.

El bloqueo de la identidad del soluto (NaOH o KOH), en este caso particular, no presenta efecto, esto puede explicarse tomando en cuenta las similitudes estructurales de ambas sales, pero no debe pensarse que eso se puede generalizar.

La tendencia lineal del comportamiento es significativa, aunque solo explica un 73 % de la variación en el flujo volumétrico. En base a esta tendencia, un aumento unitario de la concentración del soluto aproximadamente provoca un aumento en la producción del reactor de $0.4244\text{dm}^3/\text{min}$.

Cuando se analizan los residuos, se puede apreciar que siguen una distribución normal, pero en algunos tratamientos la varianza de estos es significativamente distinta, mayor o menor que el valor medio, eso posiblemente se deba a la presencia de un error de arrastre en la preparación de las soluciones; sin embargo, el diagrama de residuos en función de observaciones no hace evidente algún patrón.

La tendencia de la producción gaseosa en función de la concentración permite inferir que la abundancia gradual de partículas iónicas en el medio acuoso del reactor, aumenta la probabilidad que cada colisión entre el agua y el metal, sea exitosa, es decir, produzca los gases en una menor cantidad de intentos.

La prueba de Tukey indica que la única diferencia no significativa está entre concentraciones de 0.3 y 0.4 mol/dm³, esto también puede sugerir un modelo no lineal, como más adelante se intentó. En el caso de Hsu, el mejor tratamiento es la concentración máxima, en consistencia con lo que se anotó en el párrafo anterior, aunque debe tomarse en cuenta que este efecto está limitado por la solubilidad de la sal, también relacionada con la temperatura.

4.3. Modelación del comportamiento del reactor electrolítico

El modelo de Arrhenius, como se dijo anteriormente, está basado en el comportamiento probabilístico de la velocidad con la que se mueven las partículas que reaccionan, asociado a la probabilidad de liberar la suficiente energía como para desestabilizar su estructura molecular. La función exponencial utilizada en el modelo de regresión para el efecto de la temperatura, antes de su transformación, presenta una similitud a la distribución de Gauss.

$$k_r = A_f \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,m}}{R \cdot T}\right) \quad f(x) = \left(\frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{[x - \mu]^2}{2 \cdot \sigma}\right) \quad \text{Ec. 65}$$

Lo cual hace evidente una similitud en la definición cinética de la temperatura, como variable de dispersión de velocidad, al aumentar esta, las partículas alcanzan con mayor frecuencia la energía de activación al colisionar, pero sus valores se alejan relativamente del promedio y del valor más probable. Esta similitud se puede asociar al hecho de obtener mejor ajuste a la distribución normal luego de la transformación logarítmica e inversa para la temperatura (véase figura 31).

Aunado a esto, el efecto sobre la variación de la velocidad de producción gaseosa se distribuye en las covariables, al observar los valores para el estadístico F de la temperatura en la tabla VI es de 387, luego de agregar las covariables se reduce a 44.88 y finalmente en la transformación logarítmica, llega a ser 40.47, lo que indica que el efecto directo se reduce, aunque el efecto sobre estas covariables, corriente eléctrica (asociado a la resistencia del material al calentarse) y conductividad siguen mostrando significancia.

Al evaluar la transformación logarítmica para la concentración de electrolito, el modelo cinético potencial es consistente con el efecto relativo de dicha variable (véase tabla XI) y un ajuste aceptable en la normalidad (según figura 32), pero en este caso la transformación de las covariables, se realizó según la ecuación de transporte de carga (ecuación 22) suponiendo que el área superficial no presenta una variación significativa con los cambios de temperatura y un voltaje constante que fue controlado en el experimento, esto da origen a que el término I/k_E pueda considerarse solamente función de la temperatura.

La transformación de la covariable asociada a la conductividad eléctrica da origen al término $k_E/\sqrt{C_0}$ que se deduce de los trabajos de Debye y Hückel (1923), explicados en Levine (2004), para estimar el efecto de las fuerzas electrostáticas en disolución acuosa el cual crece, según la teoría construida en términos de la raíz cuadrada de la concentración (ecuación 23).

La evaluación del modelo, en el análisis de correlación en la tabla XIII, muestra que las transformaciones realizadas explican aproximadamente un 85% de la variación total en la variable respuesta, acorde a lo que la figura 34 en el análisis de tendencia sugiere, donde las desviaciones de la idealidad no pueden ser despreciables, con un nivel de predicción aceptable.

Los coeficientes de tendencia del análisis de regresión en la tabla XIV muestran que, la concentración del electrolito como catalizador, presenta un pseudo-orden de 5.546, valor que si se asociara a una molecularidad (cantidad de partículas participantes en el mecanismo para un avance unitario molar) implicaría que 5 partículas son necesarias para impulsar la electrólisis de una molécula de agua.

El coeficiente para el efecto de la temperatura, al ser negativo, implica un valor de energía de activación positivo aproximado de 209.88J/mol, efectivamente una barrera para el proceso de reacción como predice el modelo de Arrhenius. La interacción entre los efectos de concentración y temperatura también presenta un efecto significativo, esta relación puede asociarse a una combinación de influencia térmica en el movimiento de cargas a través de los iones que catalizan la reacción.

Debido al efecto de los eventos extremos (colas) que se producen en los residuos, estos causan incertidumbre adicional en el ajuste con la distribución normal (figura 35), pero gráficamente se evidencia un ajuste aceptable. En el caso de las varianzas (figura 36) la mayoría de los valores presentan un intervalo similar, con algunas marcadas excepciones que afectan el resultado de la prueba Bartlett. La figura 37, para evaluar la aleatoriedad de los residuos, no muestra un patrón que sugiera la presencia de error de arrastre. Por lo tanto, el modelo produce intervalos de predicción estadísticamente aceptables.

4.4. Diseño experimental

Los resultados, en forma global, muestran que un diseño experimental de tipo anidado permite satisfactoriamente el análisis de las diferencias de

comportamiento en el reactor evaluado, a pesar de los efectos sobre valores extremos, y minimiza el tiempo de la experimentación cuando se requieren diferentes valores de temperatura, al bloquear el efecto de la muestra.

Los residuos presentan un comportamiento de variación ajustado a una predicción normal del flujo gaseoso producido por el reactor, por lo que la medición conjunta de dos covariables y dos factores principales aporta un nivel aceptable de explicación para dicha variación y una potencia significativa para describir la tendencia de su comportamiento.

Las condiciones que maximizan el rendimiento del reactor se estima que corresponden a los valores esperados, una temperatura máxima de 32°C y una concentración del electrolito de 6 moles por litro, esto indica que el reactor podría trabajar a condiciones mayores, sin embargo, los rangos del experimento no permiten evaluar un límite operativo, que bajo los parámetros más probables es innecesario.

CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos en el experimento realizado y el análisis de los residuos para su modelo de predicción compuesto puede afirmarse lo siguiente:

1. El diseño experimental anidado con dos factores principales, temperatura y concentración, y dos covariables, conductividad y corriente eléctrica, en dos bloques para la identidad química del electrolito utilizado, permite describir la tendencia del comportamiento de un reactor electrolítico en su producción gaseosa, y muestra una tendencia creciente al aumentar los factores principales (temperatura y concentración) en forma conjunta con una potencia predictiva aceptable.

Para un intervalo de temperaturas entre 24 y 32°C y una concentración 0.4M de hidróxido de potasio en el medio acuoso, puede asegurarse lo siguiente con un 95 % de confianza, para el reactor electrolítico evaluado.

2. El efecto de la temperatura es significativo, todas las variaciones de temperatura de 2°C producen cambios honestamente significativos en la producción del reactor. El crecimiento es lineal, para un aumento de 1°C en promedio el flujo volumétrico de productos aumenta en 0.01889dm³/min y con un valor máximo a 32°C, la temperatura más alta del intervalo.

Para un intervalo de concentraciones entre 0.2 y 0.6mol/dm³ de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio en el medio acuoso y una temperatura más probable de 28°C, puede asegurarse lo siguiente con un 95 % de confianza, para el reactor electrolítico evaluado.

3. El efecto de la concentración de los solutos produce diferencias honestamente significativas excepto entre valores de concentración de 0.3 y 0.4mol/dm³, donde la diferencia entre el KOH y el NaOH es insignificante al evaluar el efecto simple. El crecimiento se estima significativamente lineal al obtener un aumento promedio de 0.4244dm³/min por cada unidad de concentración.
4. La conductividad eléctrica y la resistencia de los materiales expresada en la variación de corriente eléctrica son factores de co-variados, que distribuyen el efecto de la temperatura y la concentración mediante funciones simultaneas para la producción gaseosa del reactor evaluado.

Para el diseño experimental evaluado con transformación de variables que utiliza tres modelos teóricos, 5 niveles en el factor temperatura, 5 niveles en el factor concentración electrolítica, dos bloques para la identidad del electrolito y dos covariables (conductividad eléctrica y corriente) medidas al unísono con la producción gaseosa, se concluye lo siguiente.

5. El modelo explica aproximadamente un 85 % de la variación de la variable dependiente (flujo volumétrico de gases) y permite la construcción de las siguientes ecuaciones de predicción, para el hidróxido de potasio (66) y el hidróxido de sodio (67) respectivamente:

$$\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = 251.1373 \cdot \exp\left(\frac{-1745}{T/\text{K}}\right) \cdot \left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right)^{-5.546+1643/(T/\text{K})} \cdot \left(\frac{k_E/(\text{mS}/\text{mm})}{\sqrt{\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}}}\right)^{0.7379} \quad \text{Ec. 66}$$

$$\left(\frac{\dot{V}}{\text{dm}^3/\text{min}}\right) = 233.2241 \cdot \exp\left(\frac{-1745}{T/\text{K}}\right) \cdot \left(\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}\right)^{-5.546+1643/(T/\text{K})} \cdot \left(\frac{k_E/(\text{mS}/\text{mm})}{\sqrt{\frac{C_0}{\text{mol}/\text{dm}^3}}}\right)^{0.7379} \quad \text{Ec. 67}$$

RECOMENDACIONES

En función de los hallazgos del experimento, se sugiere lo siguiente para continuar la investigación y mejorar los mecanismos para detectar diferencias y describir comportamientos en un reactor electrolítico:

1. Introducir en el diseño experimental el factor temperatura como una covariable, al observar que el reactor presenta un calentamiento natural mientras está funcionando y aumenta la variabilidad no controlada.
2. Realizar un experimento con intervalos de tiempo más largos, e incluir el factor tiempo como una covariable (medidas repetidas) o un análisis de series de tiempo, para estimar en qué momento puede darse mantenimiento sin afectar la eficiencia del reactor.
3. Incluir en el diseño experimental las variables de diseño necesarias para probar sus efectos, como la rugosidad del material, la distancia entre placas, entre otros, esto hará que el modelo estadístico obtenido permita eficientar el proceso de diseño y mejora del equipo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Benjumea, P., Agudelo, J. y Cano, G. (2004) Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de trans-esterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. *Ingeniería Energética*, 36(1), 27 – 37. *Scientia et Technica*, 10(24), 169 – 174.
- Canavos, G. (1998). *Probabilidad y estadística aplicaciones y métodos*. (1ª ed.). Estado de México, México: Editorial McGraw-Hill.
- Chang, R. (2008). *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. (3ª ed.). México D.F., México: Editorial McGraw-Hill.
- Colman, A., De Turrís, A., Díaz, G. y Márquez, N. (2009). *Diseño y construcción de un equipo experimental para estudios de acondicionadores de aire por absorción*. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 32(3), 181 - 189.
- Engel, T., Reid, P. y Hehre W. (2007). *Introducción a la fisicoquímica: termodinámica*. (1ª ed.). Estado de México, México: Editorial Pearson Educación.
- Fogler, H. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. (4ª ed.). Estado de México, México: Editorial Pearson Educación.
- García, A., Noriega, A., Cortizo, J., Sierra, J. e Higuera, A. (2010). Diseño de experimentos y su aplicación en la investigación de la predicción del

desgaste de recubrimientos Ni-Cr-B-Si. *Asociación Española de Ingeniería Mecánica. XVIII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica.*

García-Villalpando, J., Castillo-Morales, A., Ramírez-Guzmán, M., Rendón-Sánchez, G. & Larqué-Saavedra, M. (2001). Comparación de los procedimientos de Tukey, Duncan, Dunnett, Hsu y Bechhofer para selección de medias. *Agrociencia* 35(1), 79 – 86.

Garza, J. (2013). Aplicación de diseño de experimentos para el análisis de secado de un producto. *Innovaciones de Negocios*, 10(19), 145 – 158.

Gomelsky, R. (2015). *El mercado internacional de los biocombustibles, análisis económico-financieros costos y precios*. VII Seminario Latinoamericano y del Caribe de Biocombustibles. Guayaquil, Ecuador: Organización Latinoamericana de Energía (OLADE).

Guevara, J., Quijada, R., Saavedra, P., Palza, H. y Gallarnd, G. (2002). Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metalocenos. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 47, 081-090.

Gutiérrez, H. y De La Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. (2ª ed.). México D.F., México: Editorial McGraw-Hill.

HHO Plus, Alternative Energies, Ltd, Technical Department. (2014). *DC1500 – Manual de Instalación, HHO Hydrogen on Demand Dual Fuel Generator Systems*. (VAT Id. Number: PT 509 055 036). Recuperado de <http://www.hho-plus.com/>

- Ilzarbe, L., Tanco, M., Viles, E. y Álvarez, M. (2006). El diseño de experimentos como herramienta para la mejora de los procesos. Aplicación de la metodología al caso de una catapulta. *Tecnura*, 20(49), 127 – 138.
- Jaramillo, A. y Restrepo, J. (2010). Diseño de experimentos aplicado al análisis de datos obtenidos en un laboratorio de metrología. *Scientia et Technica*, 16(45), 103 – 107.
- Kuehl, R. (2001). *Diseño de experimentos*. (2ª ed.). México D.F., México: Editorial Thomson Learning.
- Kuhn, H., Försterling, H. y Waldeck, D. (2012). Principios de fisicoquímica. (2ª ed.). México D.F., México: Editorial Cengage Learning.
- Lacruz, L., Parco, M., Santos, R., Torres, C., Pérez, J., Benítez, P., Ferreira, J., Marcano, V., Serrano, C., Landaeta, A., y Parada, E. (2015). Análisis experimental de la eficiencia en un motor de combustible sólido para cohete sonda. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 19(74), 04 – 10.
- Levine, I. (2004). *Fisicoquímica*. (5ª ed.). Madrid, España: Editorial McGraw-Hill.
- Mantilla, J., Galeano, C. y Roncancio, J. (2014). Desempeño y emisiones de un motor de combustión interna con combustible dual Diesel – Gas natural. *Ingeniería Energética*, 36(1), 27 – 37.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. (2ª ed.). México D.F., México: Editorial Limusa Wiley.

Navidi, W. (2006). *Estadística para ingenieros y científicos*. (1ª ed.). México D.F., México: Editorial McGraw-Hill.

Pérez, C. (2004) *Técnicas de análisis multivariante de datos*. (1ª ed.). Madrid, España: Editorial Pearson Educación.

Resnick, R., Halliday, D., Krane, K. (1993). *Física*. (3ª ed.). México D.F., México: Editorial Continental S.A. de C.V.

Sáinz, D., Diéguez, P. y Gandía, L. (2014). Adaptación de un motor de combustión interna alternativo de gasolina para su funcionamiento con hidrógeno como combustible. Aplicaciones energéticas y de automoción. *Universidad Pública de Navarra. Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales*.

Sampieri, R., Fernández, C. y Baptista, P. (2004). *Metodología de la Investigación*. (3ª ed.). México D.F., México: Editorial McGraw-Hill.

Smith, J., Van Ness, H. y Abbott, M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. (7ª ed.). México D.F., México: Editorial McGraw-Hill.

Walpole, R. y Myers, R. (1992). *Probabilidad y estadística*. (4ª ed.). Estado de México, México: Editorial McGraw-Hill.

APÉNDICES

A continuación, se muestran los datos originales del estudio.

Apéndice 1. Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | T C ₀ /(mol/dm ³) | 24°C | | | 26°C | | | | |
|--------|---|------------------------------------|------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------------|-----|-------|
| | | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | I/ μA | k _E /(mS/cm) | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | I/ μA | k _E /(mS/cm) | | |
| NaOH | 0.2 | 0.36 | 842 | 8.89 | 0.45 | 791 | 8.775 | | |
| | | 0.35 | 850 | 8.89 | 0.44 | 800 | 8.775 | | |
| | | 0.37 | 850 | 8.89 | 0.46 | 809 | 8.775 | | |
| | | 0.38 | 853 | 8.89 | 0.46 | 817 | 8.775 | | |
| | | 0.38 | 854 | 8.89 | 0.45 | 826 | 8.775 | | |
| | | 0.37 | 851 | 8.89 | 0.45 | 835 | 8.775 | | |
| | | 0.38 | 839 | 8.895 | 0.46 | 892 | 8.77 | | |
| | | 0.39 | 846 | 8.895 | 0.47 | 891 | 8.77 | | |
| | | 0.39 | 845 | 8.895 | 0.49 | 896 | 8.77 | | |
| | | 0.38 | 849 | 8.895 | 0.46 | 890 | 8.77 | | |
| | | 0.38 | 850 | 8.895 | 0.47 | 892 | 8.77 | | |
| | | 0.38 | 848 | 8.895 | 0.46 | 888 | 8.77 | | |
| | | 0.4 | 862 | 8.895 | 0.46 | 884 | 8.805 | | |
| | | 0.4 | 865 | 8.895 | 0.48 | 881 | 8.805 | | |
| | | 0.4 | 864 | 8.895 | 0.46 | 885 | 8.805 | | |
| | | 0.41 | 864 | 8.895 | 0.47 | 889 | 8.805 | | |
| | | 0.42 | 863 | 8.895 | 0.44 | 887 | 8.805 | | |
| | | 0.39 | 862 | 8.895 | 0.43 | 862 | 8.805 | | |
| | | NaOH | 0.3 | 0.42 | 941 | 9.125 | 0.48 | 945 | 8.985 |
| | | | | 0.43 | 948 | 9.125 | 0.48 | 945 | 8.985 |
| 0.42 | 934 | | | 9.125 | 0.48 | 949 | 8.985 | | |
| 0.45 | 944 | | | 9.125 | 0.49 | 951 | 8.985 | | |
| 0.43 | 945 | | | 9.125 | 0.49 | 950 | 8.985 | | |
| 0.42 | 941 | | | 9.125 | 0.46 | 940 | 8.985 | | |
| 0.42 | 930 | | | 9.14 | 0.5 | 931 | 8.95 | | |
| 0.39 | 925 | | | 9.14 | 0.49 | 936 | 8.95 | | |
| 0.37 | 928 | | | 9.14 | 0.48 | 935 | 8.95 | | |
| 0.4 | 925 | | | 9.14 | 0.48 | 934 | 8.95 | | |
| 0.4 | 923 | | | 9.14 | 0.5 | 932 | 8.95 | | |
| 0.4 | 927 | | | 9.14 | 0.49 | 943 | 8.95 | | |
| 0.41 | 940 | | | 9.14 | 0.49 | 931 | 8.95 | | |
| 0.42 | 941 | | | 9.14 | 0.47 | 900 | 8.95 | | |
| 0.41 | 940 | | | 9.14 | 0.47 | 912 | 8.95 | | |
| 0.44 | 947 | | | 9.14 | 0.48 | 914 | 8.95 | | |
| 0.4 | 931 | | | 9.14 | 0.49 | 912 | 8.95 | | |
| 0.44 | 927 | | | 9.14 | 0.47 | 907 | 8.95 | | |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1. Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | T | 24°C | | | 26°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.4 | 0.46 | 899 | 9.23 | 0.56 | 942 | 9.065 |
| | | 0.49 | 902 | 9.23 | 0.55 | 943 | 9.065 |
| | | 0.46 | 900 | 9.23 | 0.54 | 939 | 9.065 |
| | | 0.47 | 910 | 9.23 | 0.54 | 930 | 9.065 |
| | | 0.48 | 905 | 9.23 | 0.55 | 939 | 9.065 |
| | | 0.47 | 903 | 9.23 | 0.52 | 938 | 9.065 |
| | | 0.46 | 918 | 9.19 | 0.54 | 947 | 9.025 |
| | | 0.44 | 916 | 9.19 | 0.52 | 940 | 9.025 |
| | | 0.44 | 913 | 9.19 | 0.54 | 940 | 9.025 |
| | | 0.43 | 913 | 9.19 | 0.53 | 937 | 9.025 |
| | | 0.43 | 909 | 9.19 | 0.53 | 935 | 9.025 |
| | | 0.43 | 910 | 9.19 | 0.53 | 930 | 9.025 |
| | | 0.48 | 928 | 9.16 | 0.55 | 948 | 8.995 |
| | | 0.49 | 933 | 9.16 | 0.53 | 938 | 8.995 |
| | | 0.48 | 936 | 9.16 | 0.54 | 949 | 8.995 |
| | | 0.49 | 930 | 9.16 | 0.54 | 949 | 8.995 |
| | | 0.49 | 933 | 9.16 | 0.53 | 947 | 8.995 |
| | | 0.48 | 936 | 9.16 | 0.54 | 948 | 8.995 |
| NaOH | 0.5 | 0.54 | 921 | 10.275 | 0.57 | 929 | 10.185 |
| | | 0.56 | 912 | 10.275 | 0.55 | 936 | 10.185 |
| | | 0.54 | 919 | 10.275 | 0.56 | 929 | 10.185 |
| | | 0.53 | 924 | 10.275 | 0.56 | 927 | 10.185 |
| | | 0.52 | 918 | 10.275 | 0.56 | 928 | 10.185 |
| | | 0.52 | 914 | 10.275 | 0.54 | 927 | 10.185 |
| | | 0.45 | 867 | 10.255 | 0.65 | 893 | 10.11 |
| | | 0.46 | 868 | 10.255 | 0.63 | 891 | 10.11 |
| | | 0.45 | 868 | 10.255 | 0.6 | 895 | 10.11 |
| | | 0.46 | 863 | 10.255 | 0.64 | 894 | 10.11 |
| | | 0.44 | 861 | 10.255 | 0.6 | 900 | 10.11 |
| | | 0.47 | 858 | 10.255 | 0.62 | 889 | 10.11 |
| | | 0.59 | 889 | 10.325 | 0.56 | 912 | 10.055 |
| | | 0.46 | 902 | 10.325 | 0.57 | 914 | 10.055 |
| | | 0.48 | 889 | 10.325 | 0.58 | 914 | 10.055 |
| | | 0.48 | 900 | 10.325 | 0.58 | 923 | 10.055 |
| | | 0.46 | 892 | 10.325 | 0.54 | 922 | 10.055 |
| | | 0.46 | 896 | 10.325 | 0.57 | 918 | 10.055 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1.**Datos originales utilizando NaOH**

| SOLUTO | T | | 24°C | | 26°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.6 | 0.55 | 976 | 9.32 | 0.67 | 992 | 9.305 |
| | | 0.54 | 966 | 9.32 | 0.66 | 989 | 9.305 |
| | | 0.54 | 965 | 9.32 | 0.65 | 987 | 9.305 |
| | | 0.52 | 948 | 9.32 | 0.65 | 989 | 9.305 |
| | | 0.54 | 955 | 9.32 | 0.65 | 982 | 9.305 |
| | | 0.53 | 953 | 9.32 | 0.65 | 992 | 9.305 |
| | | 0.53 | 945 | 9.315 | 0.63 | 990 | 9.29 |
| | | 0.57 | 946 | 9.315 | 0.64 | 988 | 9.29 |
| | | 0.58 | 948 | 9.315 | 0.63 | 985 | 9.29 |
| | | 0.59 | 941 | 9.315 | 0.62 | 984 | 9.29 |
| | | 0.57 | 937 | 9.315 | 0.62 | 986 | 9.29 |
| | | 0.56 | 929 | 9.315 | 0.63 | 987 | 9.29 |
| | | 0.55 | 952 | 9.255 | 0.63 | 997 | 9.315 |
| | | 0.55 | 954 | 9.255 | 0.63 | 994 | 9.315 |
| | | 0.55 | 951 | 9.255 | 0.63 | 997 | 9.315 |
| | | 0.55 | 948 | 9.255 | 0.62 | 991 | 9.315 |
| | | 0.56 | 941 | 9.255 | 0.62 | 989 | 9.315 |
| | | 0.54 | 938 | 9.255 | 0.63 | 995 | 9.315 |
| SOLUTO | T | | 28°C | | 30°C | | |
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.2 | 0.54 | 866 | 8.72 | 0.64 | 892 | 8.615 |
| | | 0.53 | 858 | 8.72 | 0.62 | 892 | 8.615 |
| | | 0.54 | 860 | 8.72 | 0.62 | 891 | 8.615 |
| | | 0.56 | 862 | 8.72 | 0.63 | 887 | 8.615 |
| | | 0.54 | 861 | 8.72 | 0.63 | 889 | 8.615 |
| | | 0.53 | 859 | 8.72 | 0.63 | 889 | 8.615 |
| | | 0.53 | 856 | 8.71 | 0.66 | 908 | 8.575 |
| | | 0.52 | 856 | 8.71 | 0.65 | 898 | 8.575 |
| | | 0.53 | 868 | 8.71 | 0.65 | 908 | 8.575 |
| | | 0.51 | 862 | 8.71 | 0.65 | 906 | 8.575 |
| | | 0.53 | 859 | 8.71 | 0.65 | 902 | 8.575 |
| | | 0.53 | 856 | 8.71 | 0.64 | 901 | 8.575 |
| | | 0.52 | 859 | 8.715 | 0.67 | 878 | 8.585 |
| | | 0.52 | 869 | 8.715 | 0.65 | 888 | 8.585 |
| | | 0.51 | 860 | 8.715 | 0.65 | 879 | 8.585 |
| | | 0.51 | 859 | 8.715 | 0.65 | 878 | 8.585 |
| | | 0.52 | 861 | 8.715 | 0.65 | 871 | 8.585 |
| | | 0.51 | 861 | 8.715 | 0.65 | 871 | 8.585 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1. Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | T $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | 28°C | | | 30°C | | |
|--------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.3 | 0.55 | 970 | 8.935 | 0.65 | 971 | 8.815 |
| | | 0.55 | 965 | 8.935 | 0.64 | 970 | 8.815 |
| | | 0.56 | 969 | 8.935 | 0.63 | 963 | 8.815 |
| | | 0.55 | 968 | 8.935 | 0.61 | 956 | 8.815 |
| | | 0.56 | 967 | 8.935 | 0.63 | 967 | 8.815 |
| | | 0.57 | 967 | 8.935 | 0.64 | 968 | 8.815 |
| | | 0.54 | 989 | 8.93 | 0.64 | 974 | 8.815 |
| | | 0.55 | 989 | 8.93 | 0.65 | 967 | 8.815 |
| | | 0.54 | 984 | 8.93 | 0.65 | 968 | 8.815 |
| | | 0.56 | 986 | 8.93 | 0.63 | 954 | 8.815 |
| | | 0.52 | 984 | 8.93 | 0.63 | 945 | 8.815 |
| | | 0.54 | 984 | 8.93 | 0.63 | 951 | 8.815 |
| | | 0.55 | 985 | 8.925 | 0.63 | 952 | 8.81 |
| | | 0.53 | 984 | 8.925 | 0.64 | 950 | 8.81 |
| | | 0.55 | 988 | 8.925 | 0.65 | 955 | 8.81 |
| | | 0.54 | 983 | 8.925 | 0.63 | 952 | 8.81 |
| | | 0.54 | 988 | 8.925 | 0.63 | 952 | 8.81 |
| | | 0.53 | 982 | 8.925 | 0.62 | 945 | 8.81 |
| NaOH | 0.4 | 0.59 | 959 | 8.925 | 0.63 | 931 | 8.88 |
| | | 0.58 | 963 | 8.925 | 0.64 | 946 | 8.88 |
| | | 0.6 | 963 | 8.925 | 0.63 | 939 | 8.88 |
| | | 0.58 | 959 | 8.925 | 0.62 | 939 | 8.88 |
| | | 0.59 | 957 | 8.925 | 0.63 | 942 | 8.88 |
| | | 0.57 | 961 | 8.925 | 0.63 | 935 | 8.88 |
| | | 0.57 | 969 | 8.925 | 0.63 | 962 | 8.855 |
| | | 0.57 | 966 | 8.925 | 0.64 | 965 | 8.855 |
| | | 0.55 | 970 | 8.925 | 0.64 | 968 | 8.855 |
| | | 0.56 | 962 | 8.925 | 0.63 | 961 | 8.855 |
| | | 0.56 | 955 | 8.925 | 0.63 | 962 | 8.855 |
| | | 0.57 | 968 | 8.925 | 0.64 | 961 | 8.855 |
| | | 0.59 | 972 | 8.915 | 0.65 | 971 | 8.85 |
| | | 0.58 | 962 | 8.915 | 0.63 | 973 | 8.85 |
| | | 0.55 | 968 | 8.915 | 0.64 | 970 | 8.85 |
| | | 0.59 | 962 | 8.915 | 0.64 | 970 | 8.85 |
| | | 0.58 | 961 | 8.915 | 0.64 | 968 | 8.85 |
| | | 0.58 | 967 | 8.915 | 0.62 | 968 | 8.85 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1.

Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | <i>T</i> | 28°C | | | 30°C | | | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | | |
| NaOH | 0.5 | 0.6 | 885 | 8.98 | 0.64 | 9.04 | 8.97 | | |
| | | 0.64 | 915 | 8.98 | 0.64 | 893 | 8.97 | | |
| | | 0.63 | 913 | 8.98 | 0.66 | 904 | 8.97 | | |
| | | 0.63 | 903 | 8.98 | 0.65 | 909 | 8.97 | | |
| | | 0.64 | 910 | 8.98 | 0.63 | 916 | 8.97 | | |
| | | 0.64 | 912 | 8.98 | 0.65 | 908 | 8.97 | | |
| | | 0.64 | 902 | 9.07 | 0.57 | 919 | 8.895 | | |
| | | 0.65 | 926 | 9.07 | 0.58 | 902 | 8.895 | | |
| | | 0.64 | 921 | 9.07 | 0.61 | 914 | 8.895 | | |
| | | 0.65 | 925 | 9.07 | 0.59 | 899 | 8.895 | | |
| | | 0.64 | 918 | 9.07 | 0.58 | 904 | 8.895 | | |
| | | 0.64 | 917 | 9.07 | 0.62 | 919 | 8.895 | | |
| | | 0.64 | 915 | 9.06 | 0.68 | 916 | 8.895 | | |
| | | 0.64 | 917 | 9.06 | 0.68 | 917 | 8.895 | | |
| | | 0.64 | 912 | 9.06 | 0.66 | 916 | 8.895 | | |
| | | 0.65 | 915 | 9.06 | 0.66 | 918 | 8.895 | | |
| | | 0.67 | 916 | 9.06 | 0.66 | 918 | 8.895 | | |
| | | 0.66 | 906 | 9.06 | 0.68 | 912 | 8.895 | | |
| | | NaOH | 0.6 | 0.71 | 979 | 9.025 | 0.82 | 1079 | 9.06 |
| | | | | 0.72 | 978 | 9.025 | 0.79 | 1077 | 9.06 |
| | | | | 0.72 | 965 | 9.025 | 0.79 | 1072 | 9.06 |
| 0.7 | 969 | | | 9.025 | 0.76 | 1068 | 9.06 | | |
| 0.71 | 964 | | | 9.025 | 0.76 | 1073 | 9.06 | | |
| 0.71 | 969 | | | 9.025 | 0.76 | 1071 | 9.06 | | |
| 0.71 | 953 | | | 9.015 | 0.75 | 1086 | 9.035 | | |
| 0.7 | 954 | | | 9.015 | 0.77 | 1076 | 9.035 | | |
| 0.7 | 951 | | | 9.015 | 0.74 | 1079 | 9.035 | | |
| 0.7 | 950 | | | 9.015 | 0.75 | 1075 | 9.035 | | |
| 0.68 | 944 | | | 9.015 | 0.75 | 1071 | 9.035 | | |
| 0.69 | 942 | | | 9.015 | 0.72 | 1071 | 9.035 | | |
| 0.69 | 976 | | | 9.025 | 0.76 | 1084 | 9.03 | | |
| 0.7 | 966 | | | 9.025 | 0.76 | 1084 | 9.03 | | |
| 0.69 | 969 | | | 9.025 | 0.76 | 1083 | 9.03 | | |
| 0.71 | 964 | | | 9.025 | 0.75 | 1081 | 9.03 | | |
| 0.69 | 971 | | | 9.025 | 0.75 | 1079 | 9.03 | | |
| 0.71 | 964 | | | 9.025 | 0.75 | 1078 | 9.03 | | |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1. Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | <i>T</i> | | 32°C | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.2 | 0.59 | 889 | 8.41 |
| | | 0.59 | 889 | 8.41 |
| | | 0.62 | 889 | 8.41 |
| | | 0.58 | 885 | 8.41 |
| | | 0.6 | 886 | 8.41 |
| | | 0.59 | 890 | 8.41 |
| | | 0.69 | 880 | 8.49 |
| | | 0.7 | 880 | 8.49 |
| | | 0.68 | 880 | 8.49 |
| | | 0.69 | 875 | 8.49 |
| | | 0.7 | 881 | 8.49 |
| | | 0.7 | 879 | 8.49 |
| | | 0.6 | 908 | 8.55 |
| | | 0.61 | 901 | 8.55 |
| | | 0.6 | 908 | 8.55 |
| | | 0.63 | 911 | 8.55 |
| | | 0.6 | 911 | 8.55 |
| | | 0.6 | 910 | 8.55 |
| | | NaOH | 0.3 | 0.63 |
| 0.63 | 956 | | | 8.77 |
| 0.64 | 960 | | | 8.77 |
| 0.63 | 959 | | | 8.77 |
| 0.63 | 954 | | | 8.77 |
| 0.64 | 959 | | | 8.77 |
| 0.63 | 968 | | | 8.745 |
| 0.66 | 974 | | | 8.745 |
| 0.65 | 967 | | | 8.745 |
| 0.64 | 969 | | | 8.745 |
| 0.65 | 964 | | | 8.745 |
| 0.64 | 960 | | | 8.745 |
| 0.68 | 993 | | | 8.735 |
| 0.68 | 998 | | | 8.735 |
| 0.7 | 990 | | | 8.735 |
| 0.69 | 994 | | | 8.735 |
| 0.71 | 986 | | | 8.735 |
| 0.69 | 994 | 8.735 | | |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1. Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | <i>T</i> | 32°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.4 | 0.69 | 966 | 8.755 |
| | | 0.67 | 965 | 8.755 |
| | | 0.66 | 963 | 8.755 |
| | | 0.68 | 958 | 8.755 |
| | | 0.66 | 961 | 8.755 |
| | | 0.67 | 957 | 8.755 |
| | | 0.66 | 973 | 8.735 |
| | | 0.68 | 970 | 8.735 |
| | | 0.69 | 974 | 8.735 |
| | | 0.69 | 978 | 8.735 |
| | | 0.67 | 977 | 8.735 |
| | | 0.68 | 970 | 8.735 |
| | | 0.66 | 835 | 8.755 |
| | | 0.67 | 832 | 8.755 |
| | | 0.66 | 833 | 8.755 |
| | | 0.65 | 836 | 8.755 |
| | | 0.66 | 840 | 8.755 |
| | | 0.64 | 846 | 8.755 |
| NaOH | 0.5 | 0.69 | 933 | 8.97 |
| | | 0.72 | 927 | 8.97 |
| | | 0.72 | 934 | 8.97 |
| | | 0.69 | 939 | 8.97 |
| | | 0.67 | 914 | 8.97 |
| | | 0.71 | 926 | 8.97 |
| | | 0.7 | 963 | 8.93 |
| | | 0.66 | 958 | 8.93 |
| | | 0.69 | 964 | 8.93 |
| | | 0.66 | 956 | 8.93 |
| | | 0.68 | 946 | 8.93 |
| | | 0.7 | 958 | 8.93 |
| | | 0.68 | 944 | 8.81 |
| | | 0.72 | 943 | 8.81 |
| | | 0.71 | 954 | 8.81 |
| | | 0.73 | 960 | 8.81 |
| | | 0.71 | 968 | 8.81 |
| | | 0.7 | 946 | 8.81 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 1. Datos originales utilizando NaOH

| SOLUTO | <i>T</i> | 32°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| NaOH | 0.6 | 0.78 | 1024 | 8.87 |
| | | 0.79 | 1017 | 8.87 |
| | | 0.79 | 1022 | 8.87 |
| | | 0.79 | 1024 | 8.87 |
| | | 0.77 | 1022 | 8.87 |
| | | 0.79 | 1018 | 8.87 |
| | | 0.79 | 1029 | 9 |
| | | 0.8 | 1028 | 9 |
| | | 0.8 | 1027 | 9 |
| | | 0.79 | 1020 | 9 |
| | | 0.8 | 1021 | 9 |
| | | 0.79 | 1021 | 9 |
| | | 0.8 | 1048 | 9.01 |
| | | 0.82 | 1049 | 9.01 |
| | | 0.8 | 1041 | 9.01 |
| | | 0.79 | 1039 | 9.01 |
| | | 0.82 | 1038 | 9.01 |
| | | 0.81 | 1035 | 9.01 |

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. Datos originales utilizando KOH

| SOLUTO | <i>T</i> | 24°C | | | 26°C | | | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | | |
| KOH | 0.2 | 0.45 | 970 | 8.885 | 0.54 | 995 | 8.81 | | |
| | | 0.45 | 968 | 8.885 | 0.52 | 989 | 8.81 | | |
| | | 0.46 | 968 | 8.885 | 0.52 | 987 | 8.81 | | |
| | | 0.44 | 967 | 8.885 | 0.52 | 985 | 8.81 | | |
| | | 0.44 | 968 | 8.885 | 0.5 | 989 | 8.81 | | |
| | | 0.43 | 966 | 8.885 | 0.5 | 978 | 8.81 | | |
| | | 0.42 | 966 | 8.89 | 0.52 | 997 | 8.79 | | |
| | | 0.44 | 964 | 8.89 | 0.51 | 994 | 8.79 | | |
| | | 0.44 | 964 | 8.89 | 0.51 | 993 | 8.79 | | |
| | | 0.44 | 970 | 8.89 | 0.51 | 975 | 8.79 | | |
| | | 0.45 | 967 | 8.89 | 0.5 | 983 | 8.79 | | |
| | | 0.43 | 956 | 8.89 | 0.51 | 981 | 8.79 | | |
| | | 0.47 | 959 | 8.875 | 0.53 | 976 | 8.79 | | |
| | | 0.46 | 972 | 8.875 | 0.53 | 974 | 8.79 | | |
| | | 0.46 | 970 | 8.875 | 0.53 | 974 | 8.79 | | |
| | | 0.45 | 962 | 8.875 | 0.53 | 971 | 8.79 | | |
| | | 0.43 | 959 | 8.875 | 0.53 | 974 | 8.79 | | |
| | | 0.44 | 958 | 8.875 | 0.52 | 969 | 8.79 | | |
| | | KOH | 0.3 | 0.51 | 996 | 9.255 | 0.56 | 1001 | 9.19 |
| | | | | 0.49 | 979 | 9.255 | 0.56 | 1002 | 9.19 |
| 0.5 | 979 | | | 9.255 | 0.57 | 996 | 9.19 | | |
| 0.51 | 987 | | | 9.255 | 0.55 | 999 | 9.19 | | |
| 0.51 | 908 | | | 9.255 | 0.56 | 999 | 9.19 | | |
| 0.51 | 982 | | | 9.255 | 0.55 | 1001 | 9.19 | | |
| 0.53 | 958 | | | 9.22 | 0.55 | 1010 | 9.17 | | |
| 0.5 | 964 | | | 9.22 | 0.53 | 1007 | 9.17 | | |
| 0.51 | 963 | | | 9.22 | 0.54 | 1007 | 9.17 | | |
| 0.52 | 972 | | | 9.22 | 0.53 | 1006 | 9.17 | | |
| 0.52 | 972 | | | 9.22 | 0.52 | 998 | 9.17 | | |
| 0.51 | 967 | | | 9.22 | 0.52 | 995 | 9.17 | | |
| 0.49 | 952 | | | 9.205 | 0.55 | 1006 | 9.185 | | |
| 0.5 | 955 | | | 9.205 | 0.56 | 1005 | 9.185 | | |
| 0.48 | 947 | | | 9.205 | 0.55 | 1010 | 9.185 | | |
| 0.49 | 945 | | | 9.205 | 0.55 | 1007 | 9.185 | | |
| 0.51 | 970 | | | 9.205 | 0.55 | 1001 | 9.185 | | |
| 0.48 | 946 | | | 9.205 | 0.56 | 1007 | 9.185 | | |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2.**Datos originales utilizando KOH**

| SOLUTO | <i>T</i> | 24°C | | | 26°C | | | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|-----|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | | |
| KOH | 0.4 | 0.55 | 969 | 9.325 | 0.59 | 991 | 9.285 | | |
| | | 0.56 | 967 | 9.325 | 0.6 | 994 | 9.285 | | |
| | | 0.57 | 965 | 9.325 | 0.59 | 973 | 9.285 | | |
| | | 0.56 | 964 | 9.325 | 0.59 | 981 | 9.285 | | |
| | | 0.56 | 959 | 9.325 | 0.57 | 974 | 9.285 | | |
| | | 0.57 | 956 | 9.325 | 0.57 | 979 | 9.285 | | |
| | | 0.55 | 969 | 9.31 | 0.59 | 1008 | 9.265 | | |
| | | 0.54 | 962 | 9.31 | 0.59 | 1001 | 9.265 | | |
| | | 0.56 | 956 | 9.31 | 0.59 | 1001 | 9.265 | | |
| | | 0.55 | 958 | 9.31 | 0.57 | 995 | 9.265 | | |
| | | 0.55 | 963 | 9.31 | 0.58 | 998 | 9.265 | | |
| | | 0.53 | 959 | 9.31 | 0.59 | 1003 | 9.265 | | |
| | | 0.55 | 962 | 9.315 | 0.6 | 1005 | 9.255 | | |
| | | 0.55 | 963 | 9.315 | 0.62 | 1006 | 9.255 | | |
| | | 0.56 | 962 | 9.315 | 0.58 | 1007 | 9.255 | | |
| | | 0.56 | 961 | 9.315 | 0.6 | 1006 | 9.255 | | |
| | | 0.54 | 946 | 9.315 | 0.6 | 1005 | 9.255 | | |
| | | 0.52 | 955 | 9.315 | 0.62 | 1007 | 9.255 | | |
| | | KOH | 0.5 | 0.58 | 998 | 9.27 | 0.6 | 1007 | 9.2 |
| | | | | 0.58 | 994 | 9.27 | 0.59 | 997 | 9.2 |
| 0.6 | 1002 | | | 9.27 | 0.59 | 1000 | 9.2 | | |
| 0.59 | 986 | | | 9.27 | 0.58 | 999 | 9.2 | | |
| 0.59 | 989 | | | 9.27 | 0.59 | 998 | 9.2 | | |
| 0.58 | 985 | | | 9.27 | 0.59 | 1002 | 9.2 | | |
| 0.6 | 1018 | | | 9.26 | 0.63 | 1021 | 9.19 | | |
| 0.58 | 1009 | | | 9.26 | 0.62 | 1008 | 9.19 | | |
| 0.58 | 1014 | | | 9.26 | 0.64 | 1010 | 9.19 | | |
| 0.59 | 1002 | | | 9.26 | 0.64 | 1003 | 9.19 | | |
| 0.58 | 1003 | | | 9.26 | 0.63 | 1001 | 9.19 | | |
| 0.59 | 1006 | | | 9.26 | 0.63 | 1002 | 9.19 | | |
| 0.55 | 1015 | | | 9.245 | 0.57 | 1017 | 9.205 | | |
| 0.57 | 1019 | | | 9.245 | 0.57 | 1011 | 9.205 | | |
| 0.57 | 1024 | | | 9.245 | 0.56 | 996 | 9.205 | | |
| 0.57 | 1031 | | | 9.245 | 0.56 | 998 | 9.205 | | |
| 0.57 | 1039 | | | 9.245 | 0.58 | 983 | 9.205 | | |
| 0.58 | 1048 | | | 9.245 | 0.58 | 997 | 9.205 | | |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2.**Datos originales utilizando KOH**

| SOLUTO | <i>T</i> | 24°C | | | 26°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| KOH | 0.6 | 0.63 | 1049 | 9.53 | 0.72 | 1084 | 9.265 |
| | | 0.64 | 1045 | 9.53 | 0.71 | 1078 | 9.265 |
| | | 0.64 | 1049 | 9.53 | 0.7 | 1084 | 9.265 |
| | | 0.64 | 1041 | 9.53 | 0.69 | 1069 | 9.265 |
| | | 0.64 | 1039 | 9.53 | 0.69 | 1070 | 9.265 |
| | | 0.66 | 1049 | 9.53 | 0.69 | 1085 | 9.265 |
| | | 0.63 | 1052 | 9.515 | 0.73 | 1100 | 9.26 |
| | | 0.63 | 1057 | 9.515 | 0.71 | 1104 | 9.26 |
| | | 0.63 | 1051 | 9.515 | 0.71 | 1104 | 9.26 |
| | | 0.63 | 1054 | 9.515 | 0.72 | 1090 | 9.26 |
| | | 0.63 | 1049 | 9.515 | 0.7 | 1092 | 9.26 |
| | | 0.64 | 1053 | 9.515 | 0.71 | 1091 | 9.26 |
| | | 0.63 | 1078 | 9.495 | 0.7 | 1112 | 9.28 |
| | | 0.63 | 1070 | 9.495 | 0.7 | 1103 | 9.28 |
| | | 0.63 | 1071 | 9.495 | 0.7 | 1099 | 9.28 |
| | | 0.62 | 1068 | 9.495 | 0.7 | 1092 | 9.28 |
| | | 0.62 | 1066 | 9.495 | 0.69 | 1087 | 9.28 |
| | | 0.62 | 1064 | 9.495 | 0.68 | 1080 | 9.28 |
| SOLUTO | <i>T</i> | 28°C | | | 30°C | | |
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| KOH | 0.2 | 0.56 | 1023 | 8.67 | 0.6 | 1012 | 8.655 |
| | | 0.56 | 1019 | 8.67 | 0.59 | 1008 | 8.655 |
| | | 0.54 | 1023 | 8.67 | 0.61 | 1018 | 8.655 |
| | | 0.56 | 1018 | 8.67 | 0.59 | 1003 | 8.655 |
| | | 0.55 | 1007 | 8.67 | 0.61 | 1004 | 8.655 |
| | | 0.53 | 1011 | 8.67 | 0.59 | 995 | 8.655 |
| | | 0.55 | 1021 | 8.675 | 0.63 | 1018 | 8.69 |
| | | 0.54 | 1020 | 8.675 | 0.62 | 1020 | 8.69 |
| | | 0.55 | 1019 | 8.675 | 0.61 | 1012 | 8.69 |
| | | 0.56 | 1007 | 8.675 | 0.61 | 1018 | 8.69 |
| | | 0.58 | 1008 | 8.675 | 0.62 | 1008 | 8.69 |
| | | 0.58 | 1008 | 8.675 | 0.61 | 1000 | 8.69 |
| | | 0.5 | 850 | 8.69 | 0.6 | 1002 | 8.66 |
| | | 0.53 | 858 | 8.69 | 0.59 | 1005 | 8.66 |
| | | 0.51 | 866 | 8.69 | 0.62 | 1003 | 8.66 |
| | | 0.51 | 876 | 8.69 | 0.6 | 1001 | 8.66 |
| | | 0.5 | 886 | 8.69 | 0.61 | 999 | 8.66 |
| | | 0.5 | 897 | 8.69 | 0.62 | 1000 | 8.66 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2.**Datos originales utilizando KOH**

| SOLUTO | <i>T</i> | 28°C | | | 30°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| KOH | 0.3 | 0.64 | 1025 | 9.055 | 0.63 | 1024 | 9.075 |
| | | 0.64 | 1030 | 9.055 | 0.65 | 1029 | 9.075 |
| | | 0.65 | 1029 | 9.055 | 0.64 | 1028 | 9.075 |
| | | 0.64 | 1027 | 9.055 | 0.62 | 1024 | 9.075 |
| | | 0.64 | 1017 | 9.055 | 0.65 | 1022 | 9.075 |
| | | 0.64 | 1016 | 9.055 | 0.63 | 1019 | 9.075 |
| | | 0.66 | 1021 | 9.07 | 0.65 | 1028 | 9.105 |
| | | 0.65 | 1020 | 9.07 | 0.64 | 1025 | 9.105 |
| | | 0.65 | 1025 | 9.07 | 0.65 | 1026 | 9.105 |
| | | 0.64 | 1011 | 9.07 | 0.63 | 1012 | 9.105 |
| | | 0.64 | 1011 | 9.07 | 0.64 | 1011 | 9.105 |
| | | 0.64 | 1013 | 9.07 | 0.64 | 1012 | 9.105 |
| | | 0.63 | 1019 | 9.04 | 0.59 | 1021 | 9.095 |
| | | 0.62 | 1017 | 9.04 | 0.61 | 1019 | 9.095 |
| | | 0.62 | 1014 | 9.04 | 0.61 | 1012 | 9.095 |
| | | 0.62 | 1017 | 9.04 | 0.59 | 1000 | 9.095 |
| | | 0.62 | 1016 | 9.04 | 0.6 | 1002 | 9.095 |
| | | 0.62 | 1012 | 9.04 | 0.6 | 1001 | 9.095 |
| NaOH | 0.4 | 0.64 | 1017 | 9.2 | 0.67 | 1037 | 9.21 |
| | | 0.63 | 1008 | 9.2 | 0.69 | 1035 | 9.21 |
| | | 0.64 | 1008 | 9.2 | 0.69 | 1027 | 9.21 |
| | | 0.64 | 1010 | 9.2 | 0.67 | 1029 | 9.21 |
| | | 0.63 | 1017 | 9.2 | 0.67 | 1031 | 9.21 |
| | | 0.64 | 1011 | 9.2 | 0.68 | 1027 | 9.21 |
| | | 0.64 | 1013 | 9.25 | 0.65 | 1032 | 9.225 |
| | | 0.65 | 1014 | 9.25 | 0.67 | 1030 | 9.225 |
| | | 0.66 | 1007 | 9.25 | 0.67 | 1027 | 9.225 |
| | | 0.65 | 1015 | 9.25 | 0.66 | 1022 | 9.225 |
| | | 0.67 | 1013 | 9.25 | 0.66 | 1023 | 9.225 |
| | | 0.65 | 1006 | 9.25 | 0.65 | 1025 | 9.225 |
| | | 0.65 | 1018 | 9.26 | 0.66 | 1039 | 9.225 |
| | | 0.64 | 1018 | 9.26 | 0.68 | 1038 | 9.225 |
| | | 0.63 | 1022 | 9.26 | 0.68 | 1039 | 9.225 |
| | | 0.63 | 1017 | 9.26 | 0.67 | 1037 | 9.225 |
| | | 0.62 | 1014 | 9.26 | 0.67 | 1029 | 9.225 |
| | | 0.61 | 1006 | 9.26 | 0.67 | 1029 | 9.225 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2.**Datos originales utilizando KOH**

| SOLUTO | <i>T</i> | 28°C | | | 30°C | | | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ | | |
| KOH | 0.5 | 0.66 | 1047 | 9.195 | 0.65 | 1038 | 9.025 | | |
| | | 0.64 | 1037 | 9.195 | 0.65 | 1041 | 9.025 | | |
| | | 0.65 | 1028 | 9.195 | 0.67 | 1043 | 9.025 | | |
| | | 0.65 | 1027 | 9.195 | 0.67 | 1048 | 9.025 | | |
| | | 0.65 | 1023 | 9.195 | 0.65 | 1054 | 9.025 | | |
| | | 0.64 | 1014 | 9.195 | 0.66 | 1067 | 9.025 | | |
| | | 0.63 | 1019 | 9.17 | 0.66 | 1037 | 9.155 | | |
| | | 0.63 | 1018 | 9.17 | 0.64 | 1040 | 9.155 | | |
| | | 0.62 | 1015 | 9.17 | 0.65 | 1042 | 9.155 | | |
| | | 0.63 | 1015 | 9.17 | 0.65 | 1033 | 9.155 | | |
| | | 0.62 | 1013 | 9.17 | 0.65 | 1035 | 9.155 | | |
| | | 0.62 | 1013 | 9.17 | 0.64 | 1030 | 9.155 | | |
| | | 0.59 | 906 | 9.12 | 0.68 | 1042 | 9.165 | | |
| | | 0.61 | 905 | 9.12 | 0.67 | 1036 | 9.165 | | |
| | | 0.59 | 908 | 9.12 | 0.67 | 1032 | 9.165 | | |
| | | 0.6 | 912 | 9.12 | 0.67 | 1025 | 9.165 | | |
| | | 0.6 | 919 | 9.12 | 0.65 | 1021 | 9.165 | | |
| | | 0.62 | 928 | 9.12 | 0.67 | 1009 | 9.165 | | |
| | | KOH | 0.6 | 0.71 | 1070 | 9.285 | 0.79 | 1126 | 9.16 |
| | | | | 0.73 | 1060 | 9.285 | 0.79 | 1124 | 9.16 |
| 0.71 | 1060 | | | 9.285 | 0.78 | 1105 | 9.16 | | |
| 0.72 | 1061 | | | 9.285 | 0.78 | 1118 | 9.16 | | |
| 0.73 | 1063 | | | 9.285 | 0.77 | 1123 | 9.16 | | |
| 0.72 | 1051 | | | 9.285 | 0.75 | 1121 | 9.16 | | |
| 0.76 | 1072 | | | 9.31 | 0.8 | 1111 | 9.185 | | |
| 0.76 | 1077 | | | 9.31 | 0.8 | 1101 | 9.185 | | |
| 0.75 | 1061 | | | 9.31 | 0.78 | 1100 | 9.185 | | |
| 0.75 | 1054 | | | 9.31 | 0.8 | 1099 | 9.185 | | |
| 0.74 | 1052 | | | 9.31 | 0.79 | 1100 | 9.185 | | |
| 0.76 | 1055 | | | 9.31 | 0.79 | 1101 | 9.185 | | |
| 0.78 | 1055 | | | 9.27 | 0.8 | 1105 | 9.175 | | |
| 0.77 | 1055 | | | 9.27 | 0.79 | 1192 | 9.175 | | |
| 0.77 | 1043 | | | 9.27 | 0.79 | 1093 | 9.175 | | |
| 0.77 | 1049 | | | 9.27 | 0.79 | 1079 | 9.175 | | |
| 0.76 | 1036 | | | 9.27 | 0.78 | 1087 | 9.175 | | |
| 0.75 | 1040 | | | 9.27 | 0.79 | 1073 | 9.175 | | |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2. Datos originales utilizando KOH

| SOLUTO | <i>T</i> | | 32°C | |
|--------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------|
| | C_0 /(mol/dm ³) | \dot{V} /(dm ³ /min) | <i>I</i> /μA | k_E /(mS/cm) |
| KOH | 0.2 | 0.6 | 1028 | 8.61 |
| | | 0.61 | 1024 | 8.61 |
| | | 0.61 | 1018 | 8.61 |
| | | 0.61 | 1018 | 8.61 |
| | | 0.59 | 1009 | 8.61 |
| | | 0.59 | 1005 | 8.61 |
| | | 0.62 | 1015 | 8.61 |
| | | 0.62 | 1017 | 8.61 |
| | | 0.62 | 1016 | 8.61 |
| | | 0.62 | 1019 | 8.61 |
| | | 0.61 | 1018 | 8.61 |
| | | 0.6 | 1013 | 8.61 |
| | | 0.65 | 820 | 8.62 |
| | | 0.64 | 816 | 8.62 |
| | | 0.63 | 815 | 8.62 |
| | | 0.64 | 817 | 8.62 |
| | | 0.62 | 821 | 8.62 |
| | | 0.63 | 827 | 8.62 |
| KOH | 0.3 | 0.65 | 1038 | 9.06 |
| | | 0.63 | 1034 | 9.06 |
| | | 0.64 | 1031 | 9.06 |
| | | 0.63 | 1027 | 9.06 |
| | | 0.65 | 1015 | 9.06 |
| | | 0.62 | 1016 | 9.06 |
| | | 0.61 | 1049 | 9.055 |
| | | 0.61 | 1049 | 9.055 |
| | | 0.61 | 1045 | 9.055 |
| | | 0.59 | 1047 | 9.055 |
| | | 0.58 | 1039 | 9.055 |
| | | 0.57 | 1036 | 9.055 |
| | | 0.65 | 1044 | 9.05 |
| | | 0.64 | 1041 | 9.05 |
| | | 0.63 | 1042 | 9.05 |
| | | 0.63 | 1029 | 9.05 |
| | | 0.64 | 1034 | 9.05 |
| | | 0.63 | 1032 | 9.05 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2. Datos originales utilizando KOH

| SOLUTO | <i>T</i> | 32°C | | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| KOH | 0.4 | 0.71 | 1019 | 9.17 |
| | | 0.68 | 994 | 9.17 |
| | | 0.69 | 1008 | 9.17 |
| | | 0.69 | 990 | 9.17 |
| | | 0.7 | 1000 | 9.17 |
| | | 0.69 | 992 | 9.17 |
| | | 0.72 | 1008 | 9.175 |
| | | 0.72 | 1010 | 9.175 |
| | | 0.71 | 999 | 9.175 |
| | | 0.71 | 997 | 9.175 |
| | | 0.7 | 990 | 9.175 |
| | | 0.71 | 987 | 9.175 |
| | | 0.7 | 1001 | 9.215 |
| | | 0.69 | 1010 | 9.215 |
| | | 0.7 | 1012 | 9.215 |
| | | 0.7 | 1013 | 9.215 |
| | | 0.71 | 1004 | 9.215 |
| | | 0.69 | 1011 | 9.215 |
| KOH | 0.5 | 0.73 | 936 | 9.07 |
| | | 0.73 | 943 | 9.07 |
| | | 0.72 | 951 | 9.07 |
| | | 0.74 | 962 | 9.07 |
| | | 0.74 | 973 | 9.07 |
| | | 0.74 | 905 | 9.07 |
| | | 0.72 | 1031 | 9.105 |
| | | 0.71 | 1020 | 9.105 |
| | | 0.72 | 1031 | 9.105 |
| | | 0.73 | 1025 | 9.105 |
| | | 0.73 | 1030 | 9.105 |
| | | 0.72 | 1037 | 9.105 |
| | | 0.69 | 1035 | 9.14 |
| | | 0.7 | 1036 | 9.14 |
| | | 0.71 | 1039 | 9.14 |
| | | 0.71 | 1055 | 9.14 |
| | | 0.71 | 1057 | 9.14 |
| | | 0.71 | 1058 | 9.14 |

Fuente: elaboración propia.

(continuación) Apéndice 2. Datos originales utilizando KOH

| SOLUTO | <i>T</i> | | 32°C | |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | $C_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$ | $\dot{V}/(\text{dm}^3/\text{min})$ | $I/\mu\text{A}$ | $k_E/(\text{mS}/\text{cm})$ |
| KOH | 0.6 | 0.82 | 1079 | 9.24 |
| | | 0.82 | 1085 | 9.24 |
| | | 0.82 | 1075 | 9.24 |
| | | 0.81 | 1072 | 9.24 |
| | | 0.79 | 1064 | 9.24 |
| | | 0.8 | 1066 | 9.24 |
| | | 0.83 | 1082 | 9.28 |
| | | 0.81 | 1076 | 9.28 |
| | | 0.81 | 1074 | 9.28 |
| | | 0.8 | 1062 | 9.28 |
| | | 0.79 | 1077 | 9.28 |
| | | 0.8 | 1073 | 9.28 |
| | | 0.84 | 1092 | 9.225 |
| | | 0.85 | 1094 | 9.225 |
| | | 0.84 | 1091 | 9.225 |
| | | 0.83 | 1083 | 9.225 |
| | | 0.83 | 1078 | 9.225 |
| | | 0.82 | 1088 | 9.225 |

Fuente: elaboración propia.