

Resumen

Este documento describe un sistema de aprovechamiento de la energía transportada por el oleaje o energía undimotriz. El sistema no transformará la energía únicamente en electricidad si no que aprovecha dicha electricidad para producir hidrógeno mediante el proceso de la electrólisis del agua de mar. Es decir, el sistema propuesto es un sistema de generación de hidrógeno de origen renovable a partir de una fuente de energía renovable, la energía undimotriz.

Las características más importantes del ingenio son:

- Fuente de energía renovable.
- Sistema de acumulación de energía, hidrógeno.
- Sistema de almacenamiento de coste reducido puesto que utiliza la fuerza del mar para ello.
- Movilidad total ya que no necesita estar conectado a una red de distribución eléctrica.



RESUMEN	1
GLOSARIO	6
1. INTRODUCCIÓN	8
2. MARCO DEL PROYECTO	9
3. ESTADO DEL ARTE	11
3.1. Las energías renovables.....	11
3.2. La energía undimotriz	17
3.2.1. La energía undimotriz en España.....	22
3.2.2. Inconvenientes de los sistemas actuales de energía undimotriz.....	25
3.3. Producción de hidrógeno	26
3.3.1. Productores y aplicaciones.....	28
3.3.2. Almacenamiento y transporte de hidrógeno	30
3.3.3. El precio del hidrógeno	35
3.3.4. Visión de futuro de las energías renovables y el hidrógeno en España	36
3.3.5. Conclusiones	39
3.4. Ventajas del ingenio propuesto	40
4. DESARROLLO TECNOLÓGICO	42
4.1. Parte 1: Sistema de generación de energía eléctrica a partir de las olas del mar	42
4.1.1. Comportamiento dinámico del sistema.....	44
4.1.2. Transformación electromagnética	46
Parte 2: Producción de hidrógeno mediante la electrolisis del agua de mar.....	51
4.1.3. El fenómeno de la electrolisis	51
4.1.4. Electrolisis del agua de mar	57
4.1.5. Rendimiento de la electrolisis	71
4.1.6. Sistema de alimentación eléctrica	73
4.1.7. Electrolizadores de agua comerciales	79
4.1.8. Diseño de experimentos	81
4.1.9. Conclusiones	82
4.2. Parte 3: Sistema de acumulación de hidrógeno.....	84
4.2.1. Métodos de acumulación.....	84
4.2.2. Conclusiones	94
4.3. Parte 4: Sistema de control y supervisión.....	95
4.3.1. Sistema de supervisión.....	95
4.3.2. Sistema de control	97



4.3.3. Ingenio libre de control o autótrofo	100
4.4. Experimentación preliminar	102
4.4.1. Descripción de los experimentos	102
4.4.2. Resultados obtenidos	103
4.5. Diseño del prototipo experimental	106
5. RIEGOS DEL PROYECTO	110
5.1. Identificación de los riesgos del proyecto.....	110
5.2. Análisis de riegos.....	110
5.3. Sistemas de extinción y contención de fallos.....	112
5.4. Coste económico de los riesgos del proyecto.....	112
6. IMPACTO AMBIENTAL	113
7. ESTUDIO ECONÓMICO	116
7.1. Viabilidad económica.....	116
7.2. Coste del prototipo.....	120
7.3. Beneficios del sistema propuesto.....	120
8. CONCLUSIONES FINALES	121
BIBLIOGRAFÍA	122
Referencias bibliográficas	122
Bibliografía complementaria	126
ANEXO A. PROPIEDADES DEL AGUA DE MAR	130
ANEXO B. LAS OLAS DE MAR	131
ANEXO C. CORROSIÓN EN AMBIENTE MARINO	140
[2] VILELLA ESPINOSA DE LOS MOTEROS, ISRAEL J. EVALUACIÓN A LA MICROESTRUCTURA Y A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE 316LS Y DEL TITANIO TI-6AL-4V COMO BIOMATERIALES, CAPÍTULO V PRUEBA DE CORROSIÓN. 2004.146	
ANEXO D.1 RODADURA DE UN CILINDRO SOBRE UN PLANO INCLINADO	147
ANEXO D.2 RODADURA DE UN IMÁN POR EL INTERIOR DE UNA BOBINA DE INCLINACIÓN FIJA.	150
ANEXO E. MECANISMO ELECTROMECAÁNICO ALTERNATIVO	155



ANEXO F. MOVIMIENTO DE OSCILACIÓN DE LA EMBARCACIÓN	161
ANEXO G. ECUACIÓN DEL PÉNDULO DOBLE LIBRE SIN AMORTIGUAMIENTO	180
ANEXO H. EL CLORO	184
ANEXO I. EL HIDRÓXIDO DE SODIO	186
ANEXO J. EL HIDRÓGENO	188
ANEXO K. EL OXÍGENO	190
ANEXO L. RENDIMIENTO DE LA TRANSFORMACIÓN DE LA ENERGÍA UNDIMOTRIZ A ENERGÍA QUÍMICA EN FORMA DE HIDRÓGENO	192
ANEXO M. ENERGÍA DEL OLEAJE	194



Glosario

Términos relacionados con la electroquímica.

Electrolito: cualquier sustancia que contiene iones libres. Éstos se comportan como conductores eléctricos.

Electrodo: extremo de un cuerpo conductor en contacto con un medio electrolítico del que recibe o al que transmite una corriente eléctrica.

Reacciones redox: reacciones químicas que ocurren en los electrodos cuando existe una diferencia de potencial eléctrico entre éstos.

Ánodo: electrodo de potencial positivo cuando éste está implicado en una reacción redox. En el ánodo ocurre el fenómeno de oxidación, es decir pérdida de electrones.

Cátodo: electrodo de potencial negativo cuando éste está implicado en una reacción redox. En el cátodo ocurre el fenómeno de reducción, es decir ganancia de electrones

Celda galvánica: denominación del conjunto electrolito-ánodo-cátodo donde la reacciones redox ocurren espontáneamente.

Electrólisis: fenómeno resultante de aplicar externamente una diferencia de potencial eléctrico a un conjunto electrolito-ánodo-cátodo, forzar las reacciones redox.

Electroquímica: rama de la ciencia que estudia la relación entre las energías química y eléctrica.

Reacción electroquímica: reacción química en la que intervienen electrones.

Reacción de oxidación: reacción electroquímica en la que una sustancia pierde electrones.

Reacción de reducción: reacción electroquímica en la que una sustancia gana electrones.

Potencial estándar de reducción: potencial eléctrico necesario u obtenido cuando las especies en solución están a la concentración de 1 molar (1M), los gases que participan en la reacción están a la presión de 1 atm y la reacción ocurre a 25 °C. Este potencial es el potencial necesario u obtenido para que se reduzca hidrógeno en un cátodo de platino.



Ecuación de Nerst: ecuación que relaciona el potencial estándar de reducción y el obtenido cuando la concentración, presión y temperatura no se encuentran en condiciones estándar.



1. Introducción

Este proyecto presenta el diseño de una máquina para obtener energía a partir de las olas de mar.

A diferencia de lo que se hace actualmente, la máquina no pretende producir únicamente energía eléctrica sino que produce hidrógeno mediante el proceso de la electrólisis del agua de mar.

La máquina consta de una embarcación que flota en el agua, figura 1.1. Sobre la embarcación se fija una bobina por donde se mueve un imán. También puede montarse un péndulo que accionará un generador eléctrico.

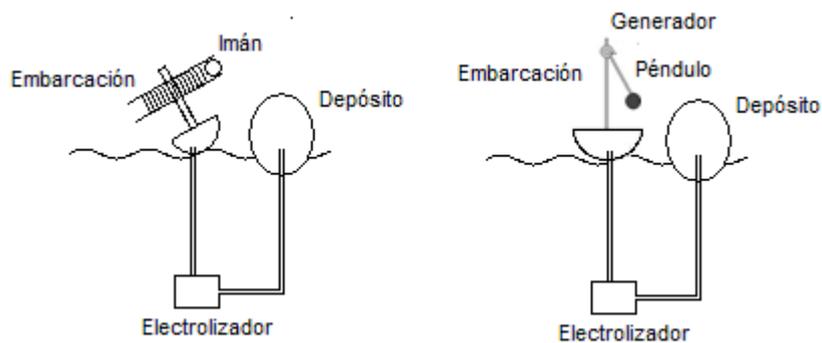


Fig. 1.1. Esquema del ingenio (Fuente: propia).

Los cambios de inclinación de la embarcación, inducidos por el oleaje, y la fuerza de la gravedad producen el movimiento del imán por el interior de la bobina. La variación de energía cinética del imán se transformará en energía eléctrica por inducción electromagnética en la bobina, que, finalmente, se utilizará para producir hidrógeno mediante el proceso de la electrólisis.

Así, la energía del oleaje se aprovecha para generar hidrógeno y cerrar el ciclo energético, pues la energía aportada acaba transformándose en energía química en forma de hidrógeno.

La energía necesaria para acumular el hidrógeno en el depósito también se obtiene de la fuerza del oleaje. Los sistemas propuestos son de coste económico reducido.



2. Marco del proyecto

Cabe señalar que la totalidad del proyecto es una meta muy por encima de este documento. El proyecto total está formado de varias partes: diseño, experimentación, fabricación, implantación, distribución, legislación, seguridad, etc.; este documento solo trata de la primera: el diseño conceptual y desarrollo de un prototipo.

El documento no entra en detalle sobre el uso o aplicación posterior que pueda darse al hidrógeno, aunque hable de ello.

La base técnica del proyecto se divide en cuatro partes:

- Producción de energía eléctrica
- Proceso electrolítico
- Acumulación de hidrógeno
- Sistema de control

La parte primera trata del método de generación de energía eléctrica a partir de la energía transportada por las olas de mar o energía undimotriz. Se han propuesto dos alternativas electromecánicas no excluyentes para producir energía eléctrica a partir de la energía del oleaje.

En la parte siguiente se presenta el fenómeno de la electrolisis del agua de mar para producir hidrógeno mediante energía eléctrica. Como se verá, la producción de hidrógeno depende de la cantidad de carga eléctrica suministrada, naturaleza química de los elementos participantes, pH, etc.

Habrá que almacenar el hidrógeno producido. Esto se verá en la tercera parte donde se presentan varias soluciones. Cabe destacar que los sistemas propuestos son totalmente limpios con el entorno y de coste reducido.

La última consistirá en el diseño de los sistemas de supervisión y control de la máquina encargados de regular la producción energética, aumentar la eficiencia y mantener la seguridad de la instalación.



Al finalizar la parte técnica, se presenta el desarrollo de un prototipo con el que se realizarán distintos experimentos para validar los estudios teóricos.

La cantidad total de experimentos a realizar para validar los estudios pertinentes de las distintas partes técnicas del proyecto es muy numerosa. Deben realizarse pruebas de producción eléctrica mediante los sistemas electromecánicos propuestos, electrolíticas, de acumulación de hidrógeno, etc. La realización de los experimentos se deja para trabajos futuros. En el presente documento únicamente se presenta el diseño de los experimentos y resultados de los ensayos preliminares.

Del mismo modo, el desarrollo del prototipo es una tarea larga que necesita distintas pruebas y procesos de mejora. El presente documento solo presenta el diseño del primer prototipo.

Tampoco se olvidan los estudios económico y medioambiental. Esto se verá al final juntamente con el estudio de riegos del proyecto.



3. Estado del arte

A continuación se describen las tecnologías actuales de explotación de fuentes de energía de origen renovable, haciendo especial hincapié en la energía del oleaje o energía undimotriz.

Posteriormente, se presenta el estado actual de los distintos métodos de producción, almacenamiento y transporte de hidrógeno.

3.1. Las energías renovables

Las fuentes de energía se clasifican según su origen en fuentes renovables y fuentes no renovables. Entre las fuentes de energía no renovable se encuentran los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural, etc.) y los combustibles nucleares (uranio, plutonio, etc.). Las energías eólica, solar, mareomotriz, undimotriz, hidráulica y geotérmica pertenecen al tipo de energías renovables [1].

Mayoritariamente las fuentes energéticas más explotadas por los países industrializados son de origen no renovable [2]. Este también es el caso de España. Por ejemplo, en España solo el 7'64 por ciento del total de la energía consumida a lo largo del 2008 fue de origen renovable [3], figura 3.1.



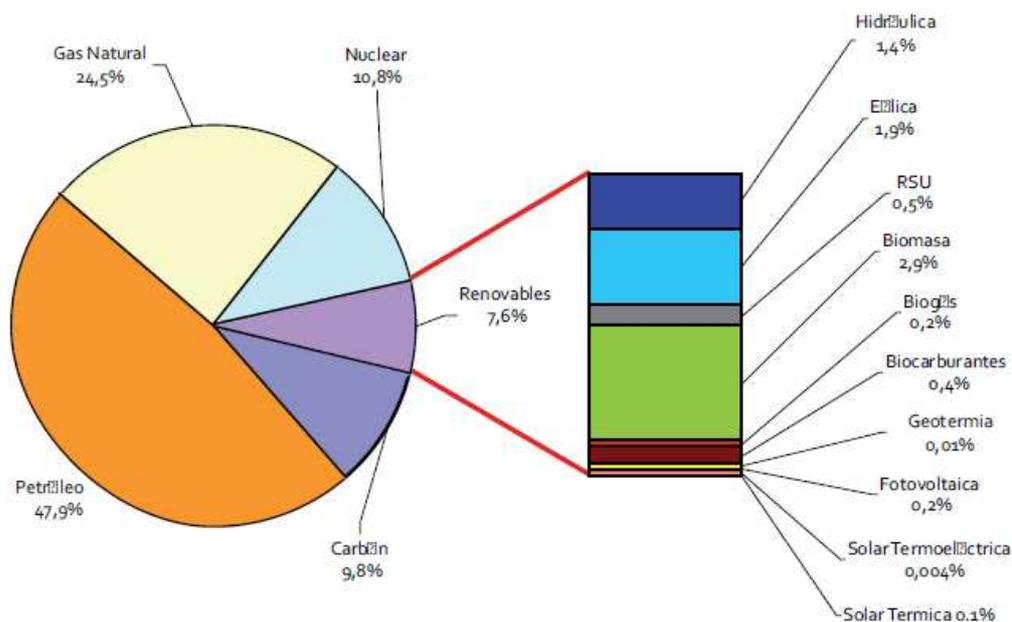


Fig. 3.1. Consumo de energía primaria por fuentes en España, 2008.
(Fuente: MITYC)

La razón es la diferencia de costes económicos [4]. El coste actual de explotación de fuentes de energía no renovable es considerablemente menor que el coste de explotación de energías renovables.

Varios sectores, como el automovilístico y petroquímico, contribuyen al desarrollo y difusión de tecnologías relacionadas con los combustibles fósiles dando lugar a nuevos métodos de extracción, refinación, redes de distribución, etc. que continuamente mejoran su competitividad económica [5].

De manera general, las energías renovables tienen su origen en los fenómenos naturales causados por la energía proveniente del Sol [6]. Este es el caso de las energías eólica, solar, undimotriz e hidráulica. La energía de las mareas se debe a las interacciones gravitatorias entre la Tierra, la Luna y el Sol [7,8]. La energía geotérmica es la energía generada por el calor interno del planeta [9]. Los procesos bioquímicos asociados a los organismos vivos también son una fuente de energía renovable [10].

Los datos de potencia de que aparecen a continuación corresponden a la potencia instalada en España en el año 2008 [3].



Energía solar:

- Energía lumínica y térmica del sol.
- Paneles fotovoltaicos y termosolares.
- Producir electricidad y calor.
- La energía fotovoltaica tiene una inversión energética inicial considerable y actualmente no debería considerarse limpia. Sin embargo, en la actualidad, ya es una fuente económicamente rentable [11].
- España es uno de los países del mundo con mayor desarrollo tecnológico en energía solar [12].
- Fuente de energía dependiente de las condiciones climatológicas.
- Eficiencia: 10-17% (fotovoltaica) [13], 30-85% (fototérmica) [14,15].

Potencia instalada solar fotovoltaica: 3.270 MW

Superficie instalada de energía solar térmica a baja temperatura: 1.664.771 m²

Energía eólica:

- Aprovecha la energía cinética del viento.
- Molinos.
- Producción de electricidad.
- Impacto visual, ruidos de baja frecuencia y amenaza para las aves.
- España es el tercer productor mundial de energía eólica por detrás de Alemania y Estados Unidos [16].
- Fuente de energía dependiente de las condiciones climatológicas.

Eficiencia: 20-30% [17]

Potencia instalada: 16.546 MW



Energía hidráulica:

- Energía potencial y cinética del agua. Ciclo del agua.
- Presas, molinos.
- Producción de electricidad.
- Impacto sobre la biodiversidad, impacto social, contaminación por fermentación de material vegetal no retirado, colmatación del subsuelo aguas abajo, foco de infecciones. La minihidráulica no tiene tantos inconvenientes [18].
- Fuente de energía dependiente de las condiciones climatológicas aunque tiene cierto nivel de almacenamiento (embalses gran hidráulica).

Eficiencia: 15-90% [19]

Potencia instalada: 18.451 MW

Energía geotérmica:

- Energía térmica del planeta. Foco de temperatura.
- Origen solar y terráqueo.
- Maquinas de vapor.
- Producción de electricidad y calor.
- Emisión de gases de efecto invernadero y metales pesados provenientes de la corteza terrestre.
- Fuente de energía no dependiente de las condiciones atmosféricas.

Eficiencia:

Térmica: 450% calentando y 600% enfriando (debido a la gran capacidad de transferencia de calor del subsuelo). [20]

Termoeléctrica: 30-60%.

Potencia instalada: 22 MW.



Energía mareomotriz:

- Energía de las mareas, oleajes y diferencias de temperatura en el agua.
- Presas, turbinas acuáticas, boyas oscilantes, diques, etc.
- Producción de electricidad.
- Impacto sobre las costas y fondo marino. Elevada inversión económica inicial.
- Todavía poco explotada.
- Fuente de energía no dependiente de las condiciones climatológicas

Eficiencia: 15-90% [7,21]

Potencia instalada: < 5 MW

Energía bioquímica:

- Energía contenida y producida por los seres vivos. En la mayoría de casos también proviene de la energía solar: fotosíntesis, ciclo del carbono, etc.
- Tratamientos de residuos y biorreactores.
- Producción de hidrocarburos.
- Emisión de gases de efecto invernadero, necesidad de tierras cultivables y encarecimiento de los alimentos. El valor global neto de las emisiones de óxidos de carbono es nulo, no obstante, localmente las emisiones pueden tener impacto.
- Fuente de energía no dependiente de las condiciones climatológicas.

Eficiencia: 30-45%. [22]

Potencia instalada: 671 MW.



La tabla siguiente resume las distintas formas de explotación de energías renovables:

	Origen	Producción de Energía	Energía de potencia	Grado de explotación
Solar				
Fotovoltaica	Calor del Sol	Electricidad	NO	Alto
Fototérmica	Calor del Sol	Calor	NO	Alto
Eólica	Calor del Sol	Electricidad	NO	Alto
Hidráulica	Calor del Sol	Electricidad	Sí *	Alto
Geotérmica	Sol y terráqueo	Calor y Electricidad	Sí	Bajo
Mareomotriz				
Mareas	Fuerzas Gravitatorias	Electricidad	Sí	Bajo
Undimotriz	Calor del Sol	Electricidad	No	Muy Bajo
Corrientes	Calor del Sol	Electricidad	Sí	Muy Bajo
Bioquímica	Sol y procesos bioquímicos	Calor, Combustibles y Electricidad	Sí **	Medio

* La utilización de presas y reconducciones de agua garantizan un nivel de potencia mínima.

** La cantidad de residuos orgánicos generados actualmente es suficiente para garantizar el funcionamiento continuo de las plantas de tratamientos de residuos.

Tabla 1. Energías renovables (Fuente propia)



3.2. La energía undimotriz

La energía undimotriz es la energía generada por las olas de mar. El vaivén de las olas está asociado a una transferencia de energía potencial y cinética de cierta cantidad de agua [23].

Las olas de alta mar son producidas por el viento que las impulsa y eleva a lo largo de cientos de kilómetros de superficie marina [24]. La formación de la ola depende de varios factores: velocidad, intensidad y dirección del viento, densidad y temperatura del agua, forma del lecho marino, etc. En el Anexo B se describe en mayor detalle el proceso de formación de las olas marinas.

La energía térmica proveniente de Sol es el verdadero origen energético de las olas. El calor proveniente calienta la superficie terrestre, marina y el aire. Las diferencias de temperatura entre distintas regiones del planeta generan corrientes de convección térmica, denominadas comúnmente viento, que impulsan la superficie marina.

La fuerza del oleaje proviene de fenómenos naturales aparentemente perpetuos e ilimitados, por lo que se considera una fuente renovable de energía.

Las olas transportan cierta cantidad de agua. El transporte de masa se traduce en un transporte de energía potencial y cinética de cierta cantidad de agua. La energía total depende de la altura y periodo de la ola. Los flujos medios de energía de las olas de alta mar varían entre 15 y 75 kW por metro de frente de onda, en la dirección perpendicular a la propagación [23]. En el Anexo B se muestra el cálculo de la energía transportada por el oleaje.

La energía de las olas se explota desde principios del siglo XIX [25]. Desde entonces se han desarrollado ingenios en Francia, Reino Unido, Japón, Estados Unidos, Dinamarca, etc. que transforman la energía del oleaje en energía eléctrica mediante diversos mecanismos electromecánicos.

Estos ingenios se clasifican en sistemas de aprovechamiento de energía potencial, cinética e híbridos. Son presentados a continuación:



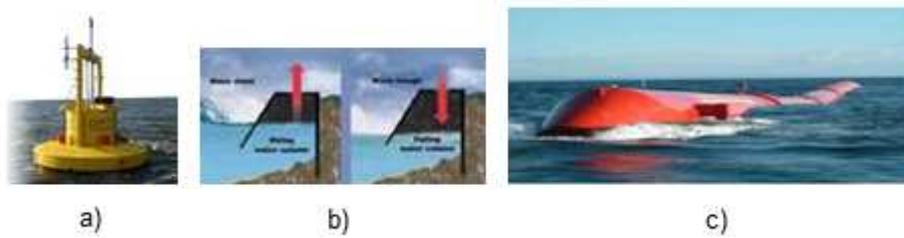


Fig. 3.2. Mecanismos de transformación de energía marina: a) Tipo boya (Fuente: OPT). b) Columna de aire oscilante (Fuente: WaveGen). c) Movimiento ondulatorio superficial (Fuente: PWP)

Sistemas de flotación:

Aprovechan el cambio de altura de un cuerpo que flota en el agua. A medida que las olas avanzan el cuerpo oscila verticalmente. La electricidad se produce mediante un mecanismo electromecánico tipo émbolo, muelle helicoidal o sistema similar accionado por el flotador. Captan la energía potencial transportada por la ola. (Ejemplo: Proyecto “Olas de Santoña”, España)

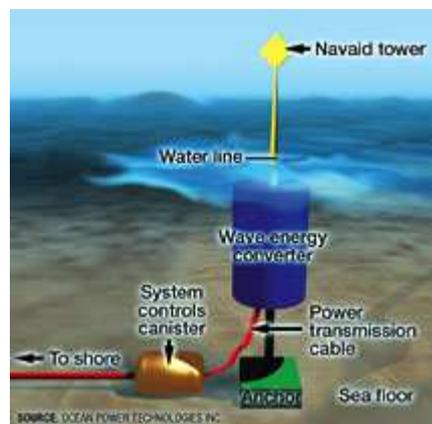


Fig. 3.3. Boya acuática.
(Fuente: OPT)



Turbinas acuáticas:

La energía cinética de las olas se transforma en electricidad en turbogeneradores sumergidos en el agua. El flujo de agua mueve una hélice acoplada a un generador (Ejemplo: SeaGen, Irlanda).

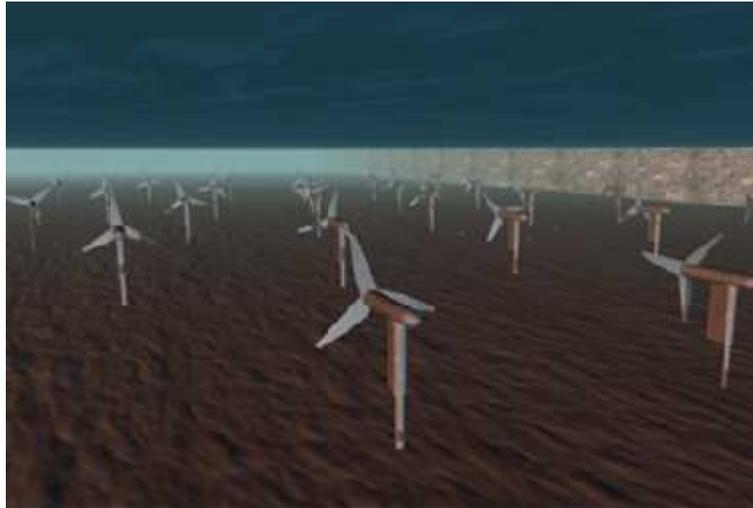


Fig. 3.4. Turbogeneradores sumergidos Mecanismos de transformación de energía. (Fuente: Verdant Power)

Las turbinas suelen colocarse en lugares donde las corrientes marinas son importantes, del mismo modo que los molinos de viento.



Columnas oscilantes:

Las olas también pueden utilizarse para impulsar columnas de aire u otros fluidos y mover turbinas para generar electricidad. Esto se hace en diques (Ejemplo: Islay LIMPET, Escocia).

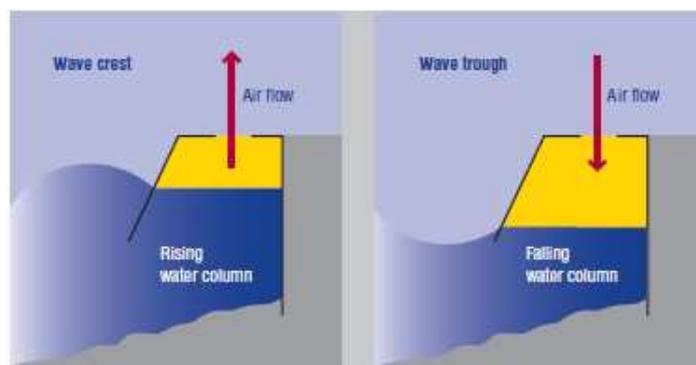


Fig. 3.5. Columna de aire oscilante. (Fuente: WaveGen)

Otros sistemas:

Existen otros mecanismos que aprovechan el movimiento ondulatorio de la superficie marina (Ejemplo: Proyecto “Aguçadoura”, Portugal). Otros se basan en el principio del desbordamiento de agua en rompeolas (Ejemplo: Wave Dragon, Dinamarca).

El movimiento ondulatorio de la superficie marina mueve las distintas partes de un mecanismo electromecánico.

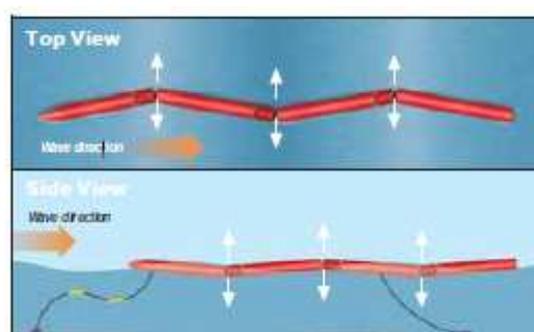


Fig. 3.6. Movimiento ondulatorio superficial.
(Fuente: Pelamis Wave Power)



Las olas rebasan unos diques e inundan una zona cuyo nivel mínimo está por encima del nivel del agua. El agua se canaliza para mover una turbina eléctrica.

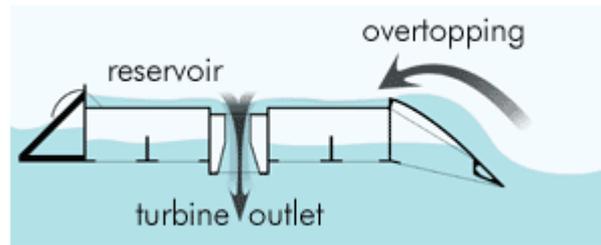


Fig. 3.7. Desbordamiento de agua en un rompeolas.
(Fuente: WaveDragon)

Algunos sistemas están diseñados para utilizarse mar adentro: boyas, serpientes, turbinas, etc. Otros deben instalarse en la costa o cerca de ésta: diques, rompeolas, presas, etc.

Nótese que todos los sistemas actuales producen directamente energía eléctrica por lo que necesitan una red de adaptación y distribución de electricidad. Esta necesidad encarece la inversión económica inicial de estos sistemas y aumentan el coste de mantenimiento.



3.2.1. La energía undimotriz en España

España es líder mundial en varias tecnologías renovables como la solar y la eólica [26]. Las condiciones climatológicas en España son idóneas para el desarrollo de estas actividades energéticas. Sin embargo, siendo las condiciones ambientales también ideales, las tecnologías basadas en la energía undimotriz o del oleaje todavía son muy incipientes en España.

Tabla de Periodo (Tp) - Altura (Hs) en %													
Boya de Silleiro/Silleiro Buoy													
Año/Year: 2008						Eficacia/Efficacy: 81.967 %							
Tabla de Tp - Hs en %													
Tp													
	<=1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	>10.0	Total	
<=0,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.000	
1.0	---	---	---	0.042	---	---	0.375	1.208	0.875	1.750	1.000	5.250	
1.5	---	---	---	0.083	0.500	0.667	2.125	4.083	3.667	6.208	3.500	20.833	
2.0	---	---	---	---	0.708	1.500	1.000	2.833	4.625	7.750	7.000	25.417	
2.5	---	---	---	---	0.083	1.125	1.083	1.208	1.500	5.208	5.458	15.667	
Hs 3.0	---	---	---	---	0.042	0.083	0.333	0.500	0.667	2.500	6.083	10.208	
3.5	---	---	---	---	---	---	0.083	0.292	0.250	1.417	5.125	7.167	
4.0	---	---	---	---	---	---	---	0.208	0.042	0.750	5.000	6.000	
4.5	---	---	---	---	---	---	---	0.042	0.042	0.458	3.333	3.875	
5.0	---	---	---	---	---	---	---	0.083	---	0.083	1.875	2.042	
> 5.0	---	---	---	---	---	---	---	0.042	0.125	0.125	3.250	3.542	
Total	---	---	---	---	0.125	1.333	3.375	5.000	10.500	11.792	26.250	41.625	100%

Fig. 3.8. Distribución de altura (m) y periodos (s) del oleaje medidos por la boya de Silleiro. Galicia. (Fuente: Puertos del Estado).

Se estima que la potencia media de las olas en España es de 35 kW por metro de frente de ola [27]. Considerando que la longitud de costa de España es aproximadamente de 7.800 km, la potencia total disponible es 273 GW. Esta cifra es indicativa del potencial energético de energía undimotriz en España.

La potencia instalada en España de energía undimotriz es inferior a 5 MW. Todavía es una fuente de energía poco explotada. Se prevé aumentar la potencia instalada antes del año 2021 [28].

Actualmente se están promoviendo dos proyectos de aprovechamiento de energía undimotriz en las costas del Mar Cantábrico. En Santoña, Cantabria, se está desarrollando un parque de boyas acuáticas. Y en Mutriku, Guipúzcoa, el dique del puerto, todavía en construcción, contendrá turbogeneradores impulsados por columnas de aire oscilante.



Santoña, Cantabria

- Boya sumergida impulsada por el oleaje. Fabricante: Ocean Power Technologies.
- 10 boyas en 2000 m². (1 tipo BP40 + 9 tipo BP150). Actualmente solo hay una boya BP40 instalada a modo de ensayo.
- 1'5 MW de potencial planificada.
- Inversión económica: 3 millones de euros
- Proyecto “Olas de Santoña”:
 1. Iberdrola Renovables (60%)
 2. Ocean Power Technologies, USA (10%)
 3. TOTAL (10%)
 4. Sodercán (10%)
 5. Instituto para la Diversificación y el Ahorro de Energía (10%).



Fig. 3.9. Primera boya, modelo BP40, instalada en las costas de Santoña.
(Fuente: OPT)



Mutriku, Guipúzcoa

- Turbina impulsada mediante columna de aire oscilante. Fabricante: WaveGen.
- 16 grupos de turbogeneradores distribuidos en 100 m de dique.
- Todavía en construcción.
- 300 KW de potencia planificada.
- Inversión económica: 3'5 millones de euros
- Proyecto "Mutriku":
 1. Gobierno Vasco
 2. Ente Vasco de la Energía
 3. WaveGen



Fig. 3.10. Dique del puerto de Mutriku. (Fuente: EVE)



3.2.2. Inconvenientes de los sistemas actuales de energía undimotriz

Los sistemas actuales producen energía eléctrica. El problema principal de la energía eléctrica es que no puede almacenarse y debe ser distribuida. Esto hace que los ingenios actuales deban estar conectados físicamente a una red eléctrica. Es decir, necesitan infraestructura para adaptar y distribuir la electricidad.

El hecho de estar conectados a una red eléctrica hace que no sean elementos móviles, con lo que tampoco puede aprovecharse que ese día haya mayor oleaje a cierta distancia. Además limita el radio de acción del aparato. Los costes de infraestructura aumentan con la distancia a la costa, por necesitarse una red eléctrica más larga. Las pérdidas energéticas también se incrementan con la distancia a la costa.

Son proyectos de una inversión económica inicial muy elevada puesto que requieren infraestructura importante para la transformación y distribución de la electricidad producida. Estas infraestructuras tienen un alto coste de mantenimiento que se agrava por las condiciones marítimas.

La electricidad producida debe cumplir las especificaciones de calidad exigidas por la red eléctrica: tensión, frecuencia, potencia, armónicos, etc. Los ingenios actuales están equipados con sistemas de transformación y adaptación eléctrica para garantizar las exigencias de la red. La necesidad de estos sistemas aumenta la inversión económica inicial. Estos elementos también consumen energía.

El coste económico de los ingenios actuales es de varios millones de euros. La magnitud económica de la inversión requiere que las máquinas actuales deban ser muy potentes, de modo que el periodo de retorno económico sea inferior al tiempo de vida del ingenio y permita beneficios.

Por el contrario, a mayor potencia nominal menor campo de acción de la máquina. El número de emplazamientos óptimos dónde instalar la máquina depende de la potencia requerida. Lo mismo ocurre con el número de días efectivos de transformación energética. Las condiciones de oleaje pueden no ser suficientes para garantizar la transformación energética. A mayor potencia nominal mayor restricción en las condiciones de oleaje.

Otro inconveniente es su durabilidad. Normalmente estos elementos son destruidos por la propia fuerza del agua y la corrosión. La fatiga y la corrosión son las principales causas de fallo de los ingenios actuales. Además, el oleaje en ciertas ocasiones (tempestades, tornados, tsunamis, etc.) transporta mucha más energía de la que el ingenio puede admitir y lo destruye. En consecuencia, los costes de mantenimiento son elevados.



3.3. Producción de hidrógeno

En el año 2007 se produjeron en el Mundo 13 trillones de SCF (pie cúbico estándar) de hidrógeno, de los cuales 291.504 millones se produjeron en Europa [29]. No ha sido posible encontrar cifras fiables de producción en España.

La mayor parte del hidrógeno producido en la actualidad es de origen fósil (petróleo, gas natural, carbón, etc.). También puede producirse por electrólisis y termólisis del agua u otros compuestos hidrogenados. [60]

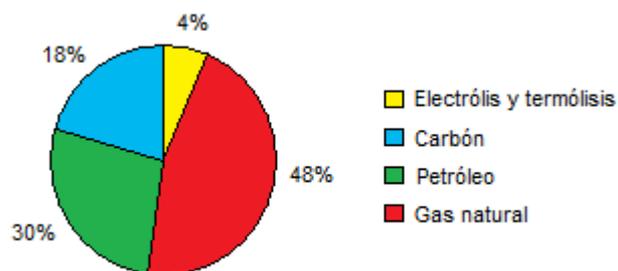


Fig. 3.11. Producción de Hidrógeno. (Fuente: propia)





Fig. 3.12. Métodos de producción de hidrógeno. (Fuente: Grupo de Ingeniería Química. URJC)

Electrólisis: descomposición de una sustancia mediante corriente eléctrica. Por ejemplo, la electrólisis de cloruro de sodio diluido en agua produce hidrógeno. El hidrógeno obtenido es de gran pureza. Consume gran cantidad de energía eléctrica por unidad de masa de hidrógeno producido.

Eficiencia: 60% [29]

Termólisis: descomposición de una sustancia mediante calor. A temperaturas superiores a 2500 °C el agua rompe sus enlaces y se descompone en hidrógeno y oxígeno, termólisis directa. La termólisis termoquímica combina calor y reacciones químicas que desprenden hidrógeno. La termólisis directa consume gran cantidad de energía por unidad de masa de hidrógeno producido.

Eficiencia: 40% [30]

Gasificación de combustibles fósiles: procesos de reformado con vapor y oxidación parcial de hidrocarburos pesados. Se combinan hidrocarburos con vapor de agua a altas y medias temperaturas obteniéndose hidrógeno y óxidos de carbono. Consume menor cantidad de energía por unidad de masa de hidrógeno producido. Sin embargo, los procesos posteriores de purificación de hidrógeno reducen el rendimiento efectivo.

Eficiencia: 50-70% [29]



Subproducto de reacciones químicas: numerosas reacciones químicas industriales, primarias y secundarias, producen hidrógeno. Por ejemplo, el ácido clorhídrico combinado con zinc produce hidrógeno. El hidrógeno es un subproducto en las reacciones metal-ácido.

Eficiencia: 40% [31]

Biomasa y biofotólisis: descomposición de materia orgánica mediante procesos bioquímicos. Posteriormente los productos de la biomasa se someten a procesos de gasificación. Algunas algas y microalgas desprenden hidrógeno cuando realizan la fotosíntesis bajo ciertas condiciones ambientales.

Eficiencia: 45% (gasificación) [29], 1-5% (biofotólisis) [32]

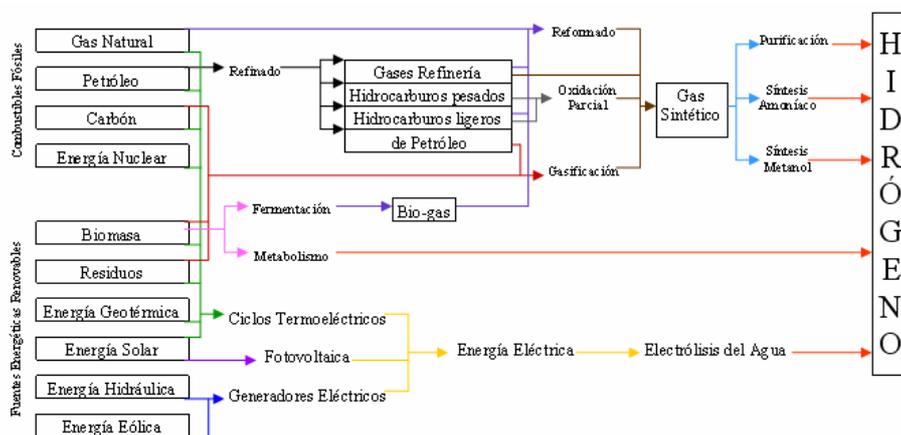


Fig. 3.13. Tecnologías de fabricación de hidrógeno [61].

3.3.1. Productores y aplicaciones

El 98% del hidrógeno producido se consume en el mismo punto de producción. Esta característica se conoce como cautividad del hidrógeno [31].

El hidrógeno se utiliza en las mismas plantas industriales donde es producido para procesos de refinación de hidrocarburos, síntesis de productos químicos, reducción de metales, etc.



La industria petroquímica es el principal productor y consumidor de hidrógeno a nivel mundial. Consume más del 70% del total producido [31].

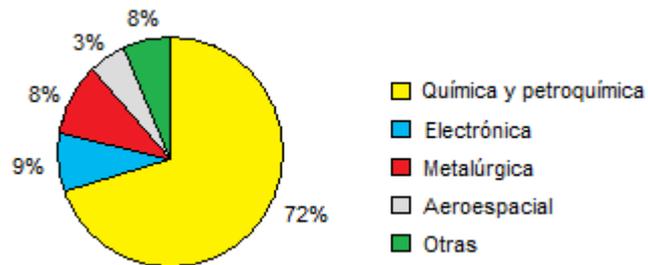


Fig. 3.14. Consumo de hidrogeno por sectores industriales.

(Fuente: propia)

El hidrógeno destinado al sector químico y petroquímico es cautivo, ha sido generado en el mismo punto de consumo. Este sector se autoabastece de hidrógeno. La cantidad de hidrogeno que ofrece a mercados alternativos es prácticamente nula, incluso son deficitarias de hidrógeno.

Dentro del sector petroquímico, el hidrógeno se emplea en procesos de refinado de hidrocarburos y para sintetizar amoníaco.

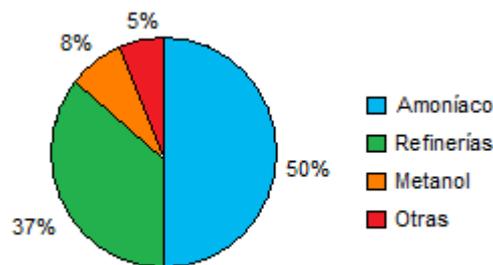


Fig. 3.15. Consumo de hidrógeno dentro del sector químico y petroquímico. (Fuente: propia)



Las principales aplicaciones del hidrógeno son [33]:

1. Producción de amoníaco: $2\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
2. Producción de metanol: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
3. Reducir óxidos metálicos (molibdeno, plata, cobre, etc.): $\text{MO}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{M}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
4. Saturación de grasas para el sector alimenticio: grasas para el consumo.
5. Eliminación de oxígeno disuelto en gases: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
6. Eliminación de azufre en metales o desulfuración.
7. Empleado en soldadura.
8. Producir superconductores en aplicaciones electrónicas.
9. Combustible aeroespacial. El hidrogeno es uno de los combustibles con mayor poder calorífico por unidad de masa.

El hidrógeno producido hoy en día es de origen no renovable. Proviene de los combustibles fósiles en más de un 95% [31]. Actualmente no puede considerarse que su origen sea renovable.

La mayoría de los procesos empleados para producirlo emiten gases de efecto invernadero. Los procesos de reformado emiten directamente este tipo de gases, mientras que, procesos como la electrolisis y la termólisis los emiten indirectamente dependiendo del origen energético de la electricidad o calor empleados. [34]

3.3.2. Almacenamiento y transporte de hidrógeno

El principal inconveniente del hidrógeno es su baja densidad energética por unidad de volumen comparada con la densidad de otros combustibles habituales [35], figura 3.16. A condiciones estándar la densidad másica del hidrógeno es muy baja.



Propiedad	H ₂	Metano	Propano	Gasolina
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	120	50	46.3	44.5
Densidad (kg/Nm ³)	0.09	0.72	1.87	0.73 (kg/l)
Poder Calorífico Inferior (MJ/m ³)	10.79	35.9	86.58	31.67 (MJ/l)

Fig. 3.16. Propiedades combustibles habituales. (Fuente: AEH)

La logística del hidrógeno es el auténtico límite de su utilización como fuente de energía.

Almacenamiento de hidrógeno

Los distintos métodos utilizados actualmente para el almacenamiento de GN y otros GLP también son adecuados para almacenar el hidrógeno. [35]

Compresión volumétrica

- Hidrógeno acumulado en depósitos a alta presión.
- Presiones de hasta 200 bar.
- Altas prestaciones mecánicas del depósito de acumulación. Depósitos pesados y voluminosos.
- Consumen energía para comprimir el gas (cerca del 20% de la energía contenida hasta presiones de 35MPa). [36]
- Densidad energética relativamente baja.
- Económicamente rentable para cantidades pequeñas de hidrógeno.

Trabajo necesario para comprimir el hidrogeno, suponiendo que se comporta como un gas de Van der Waals y temperatura constante, desde un volumen V_i a otro V_f es:

$$W = n \cdot R \cdot T \ln \frac{(V_f - nb)}{(V_i - nb)} + n^2 \cdot a \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \quad (\text{Ec. 3.1})$$



Licuación a bajas temperaturas

- Hidrógeno acumulado en depósitos criogénicos de baja temperatura.
- Temperaturas inferiores a 33'1°C (temperatura crítica del Hidrógeno)
- Presiones inferiores a 13 bares.
- Necesidad de aislantes caloríficos.
- Consumen energía para enfriar el gas y compensar las pérdidas de frío, 21% del poder calorífico superior del hidrógeno contenido [36]. Consumen más energía que los métodos de compresión volumétrica.
- Densidad energética elevada.
- Pérdidas de hidrógeno por evaporación (3% por día). Alta volatilidad.
- Económicamente rentable para grandes cantidades de hidrógeno.

Calor necesario para enfriar el hidrógeno desde una temperatura T_i a otra T_f , por debajo de su punto de ebullición a presión constante, es:

$$Q = m \cdot C_v(T_i - T_e) + m \cdot L_e + m \cdot C_l(T_e - T_f) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde m es la masa de hidrógeno, C_v el calor específico del hidrógeno en estado gas y vapor, C_l el calor específico del hidrógeno en estado líquido y L_e el calor latente del hidrógeno cuando cambia de estado vapor a líquido.

Sin embargo, este es el calor necesario en ausencia de pérdidas caloríficas. A temperaturas muy bajas, pocas decenas de grados Kelvin, las pérdidas de frío son considerables. Es necesario emplear aislamientos térmicos, aspecto fundamental en la reducción de temperatura de cualquier sustancia.

Recombinación química

- Hidrógeno acumulado en depósitos presurizados.
- Combinación química entre hidrógeno y metales para formar hidruros metálicos, iónicos, etc. Dependiendo de su naturaleza, los hidruros se presentan en estado líquido, sólido o gaseoso.



- Procesos reversibles e irreversibles de recombinación mediante presurización y aporte de calor.
- Forma más segura de almacenamiento si los hidruros forman un estado sólido.
- Consumen el 40% del poder calorífico superior de la energía contenida [36].
- Densidad energética baja.
- Presentan fenómenos de histéresis, deterioro de propiedades físico-químicas del metal, etc.

Absorción en nanoestructuras

- Retención del hidrógeno en nanoestructuras, a modo de esponja. Nanotubos de carbono.
- Consume poca cantidad de energía.
- Densidad energética elevada. Gran capacidad de absorción de hidrógeno.
- Método aún experimental.

Transporte de hidrógeno

Muchos de los sistemas actuales empleados para el transporte de gas natural y otros gases también son adecuados para el hidrógeno: gaseoductos, depósitos de alta presión y depósitos criogénicos [34].

El hidrógeno puede ser transportado por tubería, carretera, ferrocarril o barco. El método a elegir en cada caso depende de la distancia, cantidad a transportar y localización de los puntos de producción y consumo.

La localización de los puntos de producción y consumo determina los modos de transporte viables.

Los costes de transporte se dividen en costes fijos y costes variables. Cada método de transporte tiene asociados sus costes fijos y variables, dependiendo de la cantidad, distancia y forma de almacenamiento.



De manera general, las características de cada modo son:

El transporte por carretera

- Preferible para distancias cortas y cantidades pequeñas.
- El transporte como gas licuado es adecuado para cantidades mayores y como gas comprimido para cantidades pequeñas.
- Tiempos de transporte cortos.
- Menores costes de infraestructura

El transporte por ferrocarril

- Rentable para distancias y cantidades medias
- El gas suele transportarse en estado líquido
- Tiempos de transporte medios

Transporte por barco

- Adecuado para largas distancias y grandes cantidades
- Largos tiempos de transporte
- El gas suele transportarse en estado líquido

Gaseoducto

- Rentable para distancias largas
- Suministro continuo de gas
- Mayores costes de infraestructura
- Puede combinarse con la distribución de electricidad, en caso de transportarse hidrógeno líquido a baja temperatura. Aumenta el rendimiento de la distribución de electricidad.



Una alternativa al transporte es la producción in situ. La producción in situ tiene mayores costes de producción, aunque los costes de transporte sean nulos. [31]

Al comparar la producción centralizada y la in situ, la centralizada tiene unos costes menores que la in situ por electrólisis de agua o por gasificación de gas ciudad, sin embargo, la producción in situ resulta más económica que la centralizada en estaciones de pequeño tamaño por el ahorro de costes de transporte [31].

3.3.3. El precio del hidrógeno

El precio del hidrógeno depende de la forma de consumo, método de producción y sistema de transporte y almacenaje. No ha sido posible encontrar datos generales y fiables del precio actual del hidrógeno según su método de fabricación y forma de almacenamiento, puesto que dependen fuertemente de las particularidades propias de cada caso.

Los métodos de producción por gasificación resultan los más baratos, sin embargo el hidrógeno producido es de reducida pureza. Los sistemas de purificación necesarios para mejorar la pureza del gas encarecen la obtención de hidrógeno mediante estos métodos.

Los métodos de producción por electrólisis y termólisis producen hidrógeno de alta pureza aunque resultan más caros que los de gasificación. Según la fuente de electricidad y calor empleados, origen renovable o de la red, resultan métodos económicamente rentables.

La forma de almacenamiento también influye sobre el precio del hidrógeno, dependiendo de la cantidad y tiempo de almacenamiento. De manera general, el hidrógeno en estado líquido es más caro que en estado gaseoso para cantidades pequeñas. En cambio, para cantidades elevadas y tiempos de almacenamientos largos la licuación de hidrógeno es más económica que la acumulación a presión. El almacenamiento en forma de hidruros metálicos suele emplearse para cantidades medias.

Como dato, un camión cisterna de hidrógeno líquido transporta la cantidad equivalente a 15-30 camiones de hidrogeno comprimido.

Una forma de estimar el precio del hidrógeno es a partir del precio de la electricidad. Teniendo en cuenta que la combustión de hidrógeno produce agua, puede determinarse que la energía contenida en un kilo de hidrogeno es 33'3 kWh. Entonces, sabiendo que el precio de la electricidad es 0'117759 Euros/kWh [37], el precio del hidrógeno es 3'9 Euros/kg. No obstante, la combustión de hidrógeno está sujeta a un rendimiento energético. Si se toma un rendimiento del 60% el precio equivalente del hidrógeno es 2'35 Euros/kg.



Los datos de precios hallados oscilan entre 1'5 y 6 Euros por kilo según pureza y forma de almacenamiento. Por tanto, el precio de 2'35 Euros/kg se considera razonable y es el precio tomado para los sucesivos cálculos.

3.3.4. Visión de futuro de las energías renovables y el hidrógeno en España

La energía es vital para el desarrollo industrial y social. Este aspecto, sin embargo, no justifica su utilización de manera descontrolada. Cada vez más, la sociedad y comunidad científica están tomando consciencia sobre la importancia de preservar el medio ambiente.

La tendencia de futuro es sustituir las fuentes de energía de origen fósil por las fuentes de origen renovable con un fin doble. Primero, reducir el impacto ambiental y segundo, diversificar los recursos energéticos de modo que la dependencia energética a los combustibles fósiles también se reduzca.

Desde el punto de vista medioambiental se están desarrollando distintos planes a nivel nacional e internacional. Ejemplo de ello son los protocolos de Kioto y Copenhagen, compromisos internacionales de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Estos compromisos llevan asociadas fuertes sanciones en caso de incumplimiento.

La economía de los países y regiones está relacionada con sus recursos energéticos. A nivel estratégico, los organismos pertinentes de los países promueven políticas y planes de desarrollo de nuevos sistemas energéticos. En España se están llevando a cabo distintos planes de desarrollo y se han aprobado varias resoluciones en los últimos años para impulsar al sector. Ejemplo de ello son:

- Plan de Fomento de las Energías renovables en España (2000-2001, Acuerdo del consejo de Ministros 30 de diciembre de 1999).
- Plan de energías renovables (2005-2010).
- Plan de Acción (2008-2012)

Con el fin de fomentar e incentivar al desarrollo de tecnologías basadas en las energías renovables se ofrecen subvenciones y otras ayudas. Por ejemplo, el presupuesto en subvenciones promovidas por el Plan de Energías Renovables 2005-2010 asciende a 8.492 millones de Euros.



Parámetro	Conjunto áreas renovables
Apoyo Público	8.492,24 millones €
Inversión	23.598,64 millones €
Producción Energética	10.480.526 tep
Total	
Empleo Generado	94.925 empleos netos
Emisiones Evitadas frente a Ciclo Combinado con Gas Natural	Periodo 2005 - 2010: 76.983.254 tCO ₂

FUENTE: PER.

Fig. 3.17. Resumen Plan de Energías Renovables 2005-2010.
(Fuente: PER)

Los productores de energías renovables pueden acogerse a varias subvenciones [38]. No ha sido posible encontrar datos de subvenciones a las cuales puedan acogerse los productores de hidrógeno de origen renovable, aunque, no se descarta la posibilidad de percibir subvenciones ya que cumplen los requisitos necesarios para ser clasificados como productores de energía de origen renovable.

Además, las tecnologías basadas en el hidrógeno de origen renovable pueden acogerse a otras líneas de subvención, como al desarrollo de nuevas tecnologías energéticas o a la reducción de gases de efecto invernadero [39].

Previsiones de producción de hidrógeno de origen renovable en España

A diferencia de la electricidad de origen renovable, la producción de hidrógeno de origen renovable todavía es una actividad muy minoritaria.

La producción de energía eléctrica mediante métodos renovables, principalmente energía hidráulica, eólica y solar, representa una cantidad relativamente baja del total. En el año 2007 las energías de origen renovable aportaron el 19'7% del total de producción de electricidad (bombeo excluido) [3].



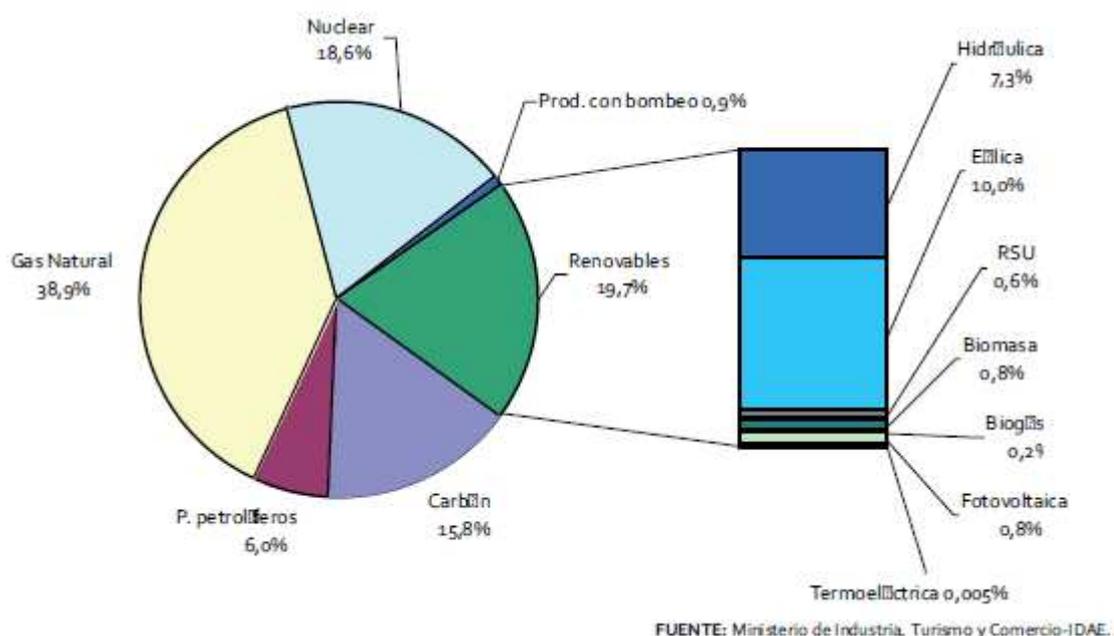


Fig. 3.18. Origen de la energía eléctrica. (Fuente: MITYC-IDEA)

La mayoría de energías de origen renovable son utilizadas para producir electricidad. La cuota de producción todavía no ha llegado a la saturación. Es decir, la producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovable todavía presenta una vía de crecimiento considerable.

No obstante, la electricidad únicamente constituye aproximadamente el 25% de la energía total consumida en España. La energía destinada al transporte representó el 40% de la energía consumida en España en 2008 [3].

El transporte consume gran cantidad de energía basada en los combustibles de origen fósil: gasolina, gasóleo, etc. A largo plazo, se pretende sustituir los combustibles fósiles destinados al transporte por otras fuentes menos contaminantes y renovables.

Una alternativa a los combustibles fósiles para el transporte es la pila de hidrógeno. Es decir, sustituir los combustibles de origen fósil por el hidrógeno. Algunos fabricantes de vehículos ya disponen de prototipos impulsados con motores eléctricos alimentados por pilas de hidrógeno [40].

Actualmente, la pila de hidrogeno no representa un competidor real a los combustibles de origen fósil, sin embargo, ya constituye una realidad [41]. La demanda de hidrógeno crecerá considerablemente en el momento que la pila de hidrógeno y las tecnologías



basadas en éste resulten más rentables y competitivas que las relacionadas con las fuentes de energía de origen fósil.

No obstante, la sustitución de los combustibles fósiles es discutible debido a que los métodos de producción de hidrógeno empleados en la actualidad se basan en estos combustibles [42].

A fin de no enmascarar el problema medioambiental, el hidrógeno debería ser producido a partir de métodos respetuosos con el medio. Actualmente, más del 96% del hidrógeno producido en el mundo es obtenido mediante métodos que emiten gases de efecto invernadero.

No ha sido posible hallar datos de estimación de producción de hidrógeno de origen renovable para los próximos años en España. Sin embargo, el hidrógeno de origen renovable tiene gran potencial de crecimiento.

La idea de generar hidrógeno mediante electricidad de origen renovable no es nueva [43]. Sin embargo, la rentabilidad económica de la venta directa de electricidad es superior a la obtenida por la producción de hidrógeno, en la mayoría de casos. Únicamente en entornos aislados que necesiten de gran infraestructura de distribución eléctrica puede resultar una tecnología rentable.

3.3.5. Conclusiones

1. Menos del 4% del hidrógeno producido en la actualidad es de origen renovable.
2. El precio del hidrógeno depende fuertemente de los precios de la electricidad y de los combustibles fósiles.
3. El coste de almacenamiento y transporte supone una parte importante de los costes totales.
4. Los productores de hidrógeno de origen renovable pueden acogerse a distintas líneas de subvención.
5. La oferta actual de hidrógeno en el Mercado es reducida debido a su cautividad.
6. Actualmente los métodos de producción de hidrógeno emiten gases de efecto invernadero.
7. Las tecnologías relacionadas con el hidrógeno han de considerarse como no limpias mientras el hidrógeno se produzca mediante métodos no renovables.



8. El desarrollo de las tecnologías basadas en el hidrógeno debe unirse al desarrollo de nuevas fuentes renovables de energía y métodos ecológicos de producción de hidrógeno.

3.4 Ventajas del ingenio propuesto

1. La ventaja más importante es que será un sistema de generación de energía que puede almacenarse: hidrógeno.
2. No necesita estar conectado a una red eléctrica. El coste de infraestructura se reduce ya que no debe distribuir electricidad a ninguna red eléctrica.
3. Tampoco deberá garantizar una potencia eléctrica mínima en funcionamiento, cómo los ingenios conectados a la red eléctrica. Solo la necesaria para producir la electrólisis de agua de mar.
4. Puede obtenerse otros productos de valor en el mercado, principalmente cloro y otros derivados de la electrólisis del agua de mar. La electrólisis de agua de mar abre un campo enorme para la obtención de otros productos de valor en el mercado como magnesio, hidróxido de sodio, etc. Gran cantidad de sustancias están disueltas en el agua de mar.
5. Otra ventaja muy importante es que la máquina tiene movilidad total. Se podrá mover la máquina a sitios más favorables para su funcionamiento, ya que no necesita estar conectada a una red eléctrica.
6. Gran parte de la Tierra está cubierta por agua. El campo de acción de la máquina es enorme.
7. Otra ventaja es el potencial económico del hidrógeno. En caso que la pila de hidrógeno prospere la demanda de éste se incrementará haciéndolo un producto más rentable. Además, el hidrógeno producido también puede quemarse para producir electricidad. Numerosas aplicaciones industriales requieren hidrógeno.
8. Los productores de energías renovables pueden acogerse a distintas subvenciones y ayudas económicas estatales y europeas: préstamos económicos, deducciones fiscales, sesión de terrenos, etc. España tiene asumidos compromisos internacionales de producción de energía de origen renovable para los próximos años. La administración motiva y ayuda al sector.



9. Puede utilizarse como fuente de energía eléctrica en aplicaciones alternativas: sistema de energía eléctrica en embarcaciones (cargador de baterías), sistema anticorrosivo de estructuras marinas (protección catódica y pasivación), suministro eléctrico de elementos de señalización marítima (faros, boyas, etc.).
10. Puede utilizarse para generar hidrógeno en los sistemas actuales de aprovechamiento de energía undimotriz y eólica marina.
11. Un inconveniente es el rendimiento total de la transformación energética, aunque en realidad es una ventaja ya que abre una línea para la investigación y mejoras posteriores. Alto potencial de mejora del rendimiento energético.
12. También puede conectarse a la red eléctrica para compensar la diferencia instantánea entre producción y consumo de energía eléctrica, del mismo modo que una central hidráulica de bombeo. La diferencia es que produciría hidrógeno en lugar de acumular agua.
13. El hidrógeno producido es de origen renovable y el método de producción tiene poco impacto sobre el entorno.



4. Desarrollo tecnológico

El fundamento tecnológico del proyecto se describe a continuación, presentándose los sistemas de producción de energía eléctrica a partir del oleaje, producción de hidrógeno por electrolisis, los métodos de acumulación de productos y, finalmente, los sistemas de control y supervisión de la transformación energética.

Como podrá comprobarse, la explicación detallada de cada una de las partes del desarrollo tecnológico supondría un documento muy extenso. En el presente capítulo únicamente se muestra la base técnica de cada una de ellas.

A fin de validar las hipótesis consideradas se han realizado unos ensayos preliminares. El resultado de los ensayos se muestra al final juntamente con el diseño de un primer prototipo experimental.

4.1. Parte 1: Sistema de generación de energía eléctrica a partir de las olas del mar

La superficie del mar no permanece nunca lisa debido al constante oleaje, por lo que un sólido o embarcación que flote en el agua oscilará. Dicha oscilación hará que exista una diferencia de altura respecto al fondo entre dos puntos del sólido, generando energía potencial mecánica.

Entonces, podría colocarse un sistema de bobinas e imanes en el sólido y generar energía eléctrica a partir de la energía potencial generada por el oleaje mediante una transformación electromagnética.

Han sido ideados dos mecanismos para lograr este fin, figura 4.1. El primero consta de un imán permanente que rueda por el interior de una bobina fija a una embarcación. El otro mecanismo está formado por un péndulo, sujeto a una embarcación, acoplado a un generador eléctrico.



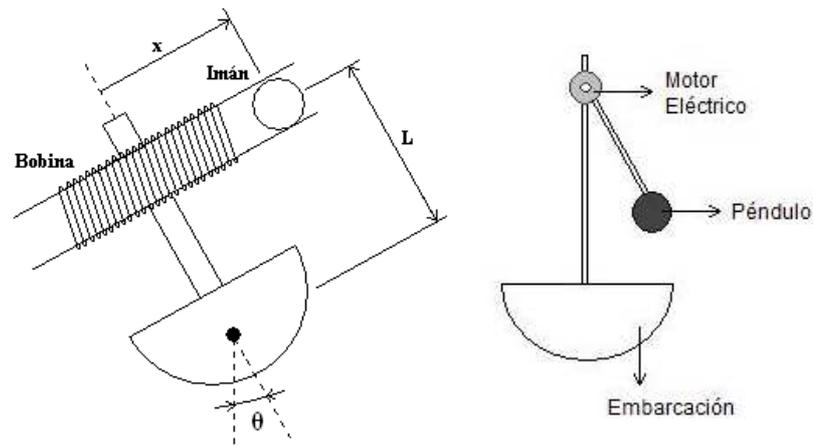


Fig. 4.1. Mecanismos electromecánicos de transformación de energía undimotriz a energía eléctrica. (Fuente: propia)

En el presente capítulo se estudia el comportamiento de sistema formado por el imán y la bobina. En el anexo E se describe el comportamiento del otro sistema.

El estudio del comportamiento dinámico del sistema imán-embarcación permitirá conocer la velocidad del imán en el interior de la bobina.

La variación de flujo magnético en el interior de la bobina hará que exista una diferencia de potencial eléctrico entre sus extremos, Ley de Faraday. El potencial eléctrico generado se utiliza para producir la electrolisis del agua de mar.

Antes de empezar el estudio del comportamiento dinámico del imán debe realizarse un estudio del movimiento de la embarcación. En el anexo F se detalla el estudio del movimiento de la embarcación. A continuación se resume lo más importante:

1. El oleaje ha sido modelado como una de onda sinusoidal de frente plano que se mueve a cierta velocidad en una dirección.
2. Los movimientos predominantes de oscilación de la embarcación son el cabeceo y el balanceo. Su magnitud depende de la longitud de onda y longitud de la embarcación.
3. El movimiento de balanceo es predominante en embarcaciones largas, comparada con la longitud de onda.



4.1.1. Comportamiento dinámico del sistema

El objetivo de esta sección es determinar la velocidad del imán a lo largo del tiempo. Para ello habrá que determinar la ecuación de movimiento del imán, figura 4.2.

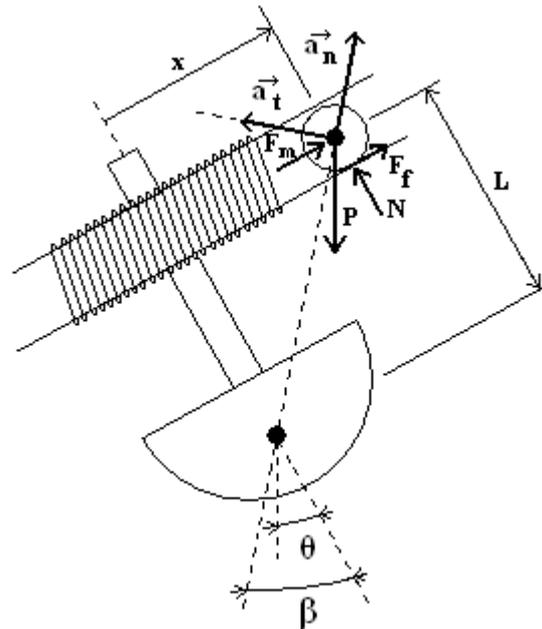


Fig. 4.2. Esquema del ingenio. (Fuente: propia)

La ecuación del movimiento se deduce a partir de las siguientes ecuaciones:

- Ec. movimiento de translación

$$m \cdot \ddot{x} = m \cdot g \cdot \sin \theta + F_f + F_{cor} + F_m \quad (\text{Ec. 4.1.1})$$

- Ec. movimiento de rotación

$$F_f \cdot R = a_w \cdot I \quad (\text{Ec. 4.1.2})$$

- Relación si no hay deslizamiento (rodadura pura)

$$\ddot{x} = a_w \cdot R \quad (\text{Ec. 4.1.3})$$



Dónde, m es la masa del imán, F_f la fuerza de roce, F_{cor} la fuerza de Coriolis debido a que la embarcación es móvil y F_m la fuerza magnética inducida sobre el imán. El paso de corriente a través de la bobina induce un campo magnético en su seno opuesto al campo magnético de la bobina, una fuerza magnética inversa.

$$m \cdot \ddot{x} = m \cdot g \sin \theta + F_f + m \cdot \frac{\dot{\theta}^2}{d} \cos \beta + m \cdot d \cdot \ddot{\theta} \sin \beta + F_m \quad (\text{Ec. 4.1.4})$$

$$m \cdot g \cos \theta = m \cdot \frac{\dot{\theta}^2}{d} \sin \beta + m \cdot d \cdot \ddot{\theta} \cos \beta + N \quad (\text{Ec. 4.1.5})$$

La relación entre las distancias x y L :

$$d^2 = x^2 + L^2 \quad (\text{Ec. 4.1.6})$$

$$\sin \beta = \frac{x}{d} \quad (\text{Ec. 4.1.7})$$

$$\cos \beta = \frac{L}{d} \quad (\text{Ec. 4.1.8})$$

Las ecuaciones dinámicas son:

$$m \cdot \ddot{x} = m \cdot g \sin \theta + F_f + m \cdot \frac{L\dot{\theta}^2}{d^2} + m \cdot x \cdot \ddot{\theta} + F_m \quad (\text{Ec. 4.1.9})$$

$$m \cdot g \cos \theta = m \cdot x \frac{\dot{\theta}^2}{d^2} + m \cdot L \cdot \ddot{\theta} \cos \beta + N \quad (\text{Ec. 4.1.10})$$

$$F_f \cdot R = a_w \cdot I$$

$$\ddot{x} = a_w \cdot R$$

La fuerza magnética inducida sobre el imán puede considerarse proporcional a su velocidad.

$$F_m = -k\dot{x} \quad (\text{Ec. 4.1.11})$$

La condición de no deslizamiento se cumple siempre y cuando:

$$F_f \leq \mu_s \cdot N \quad (\text{Ec. 4.1.12})$$



Hipótesis asumidas

- La tierra es un sistema galileano de referencia.
- El centro de giro de la embarcación no cambia con la oscilación y permanece fijo.
- La oscilación es plana y el eje de la bobina pertenece al plano.
- La rodadura del imán es pura y nunca se pierde el punto de contacto.

Nótese, que las ecuaciones dinámicas son no lineales. La solución analítica del sistema no es una tarea sencilla.

En el anexo D se estudia un caso más sencillo, el movimiento del imán en ausencia de oscilación de la embarcación. Es decir, el movimiento de rodadura por un plano inclinado cuyo ángulo es fijo.

El estudio realizado muestra la viabilidad técnica de la transformación de energía mecánica. El oleaje producirá variaciones de energía mecánica en los elementos de la embarcación que en caso de ser móviles pueden presentar movimientos relativos entre ellos y la embarcación. Si estos movimientos disipan energía ésta podrá aprovecharse.

4.1.2. Transformación electromagnética

La variación de flujo magnético es el origen del potencial eléctrico obtenido. El objetivo de esta sección es presentar el sistema de transformación electromagnética diseñado para este fin.

La Ley de Faraday del electromagnetismo describe formalmente el fenómeno de la inducción electromagnética y establece que la variación de flujo magnético en un circuito es directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico entre sus extremos cambiada de signo.

$$f.e.m = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (\text{Ec. 4.2.1})$$

El potencial eléctrico obtenido depende de la variación de flujo magnético en el interior de la bobina.



El sistema diseñado consta de una bobina y un imán permanente que se mueve por su interior. La bobina es de longitud L y tiene N espiras. Se han planteado dos soluciones para producir la variación de flujo, figura 4.3.

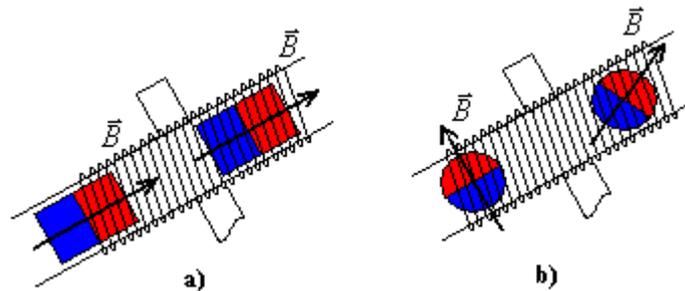


Fig. 4.3. Alternativas transformación electromagnética (Fuente: propia)

En la figura 4.3.a el imán propuesto es un prisma que desliza por el interior de la bobina, mientras que en la figura 4.3.b el imán rueda sin deslizar. La segunda solución es mejor ya que se produce mayor variación de flujo magnético en la bobina. A continuación se explica el motivo.

La variación de flujo magnético en la bobina de la figura 4.3.a solo se realiza cuando el imán se introduce y sale del bobinado, dado que cuando está totalmente en su interior la variación de flujo se anula si la velocidad del imán es constante. En cambio, en la figura 4.3.b la variación de flujo se produce cuando el imán entra y sale de la bobina y cuando rueda por su interior, dado que en este segundo caso la dirección del campo magnético varía respecto al eje de la bobina.

A continuación se deduce la expresión de la f.e.m entre los extremos de la bobina cuando el imán rueda por su interior a velocidad constante.

Antes, se analiza el sistema siguiente, figura 4.4, que consiste en un imán fijo y una bobina de longitud ilimitada que da vueltas alrededor del imán a velocidad angular ψ constante. La variación de flujo magnético es exactamente la misma que la obtenida si el imán rodase a velocidad ψ y la bobina estuviese fija, ya que el movimiento relativo del campo magnético y el eje de la bobina es el mismo.



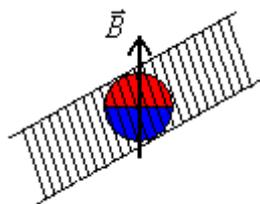


Fig. 4.4. Bobina girando alrededor de un imán fijo. (Fuente: propia)

Sea v la velocidad del imán cuando se mueve por el interior de la bobina y ψ el ángulo que forma el campo magnético \vec{B} y el eje de la bobina. Entonces, el flujo que atraviesa una espira, de área S , de la bobina en un instante dado es:

$$\Phi = B \cdot S \cdot \cos \psi \quad (\text{Ec. 4.2.2})$$

Y el flujo en toda la bobina si N es el número total de espiras,

$$\Phi = B \cdot S \cdot N \cdot \cos \psi \quad (\text{Ec. 4.2.3})$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = -B \cdot S \cdot N \cdot \dot{\psi} \cdot \sin \psi \quad (\text{Ec. 4.2.4})$$

Si la velocidad v es constante y r es el radio del imán, entonces si no hay deslizamiento:

$$\psi = \dot{\psi} \cdot t = \frac{v}{r} \cdot t \quad (\text{Ec. 4.2.5})$$

$$\Phi = B \cdot S \cdot N \cdot \cos\left(\frac{v}{r} \cdot t\right) \quad (\text{Ec. 4.2.6})$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{B \cdot S \cdot N \cdot v}{r} \cdot \sin\left(\frac{v}{r} \cdot t\right) \quad (\text{Ec. 4.2.7})$$

$$f.e.m = \frac{B \cdot S \cdot N \cdot v}{r} \cdot \sin\left(\frac{v}{r} \cdot t\right) \quad (\text{Ec. 4.2.8})$$

Dónde S es la superficie de la espira, B el modulo del campo magnético y r el radio del imán.



Se observa que el potencial generado es alterno. Dado que la electrólisis ha de producirse mediante corriente continua, para que no se mezclen los productos, se tiene que diseñar un elemento transformador de corriente alterna a continua: un rectificador. Se utilizará un rectificador de onda completa para este propósito, figura 4.5.

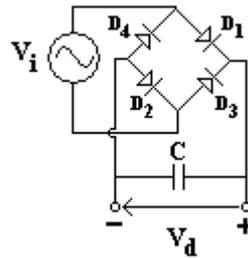


Fig. 4.5. Puente rectificador de onda completa. (Fuente: propia)

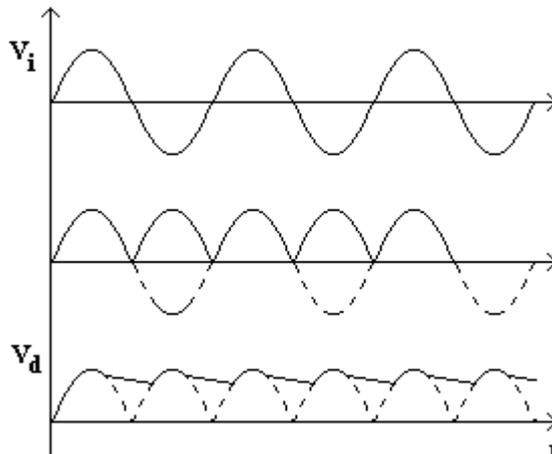


Fig. 4.6. Tensión rectificada V_d (Fuente: propia)

Este estudio se ha realizado bajo hipótesis poco realistas, puesto que la oscilación de la embarcación no es plana, el centro de oscilación se mueve y la transformación electromagnética es más compleja. Por ejemplo, el flujo que atraviesa cada espira no es constante a lo largo de toda la bobina y la velocidad del imán tampoco lo es.



Un modelado más fiel de los comportamientos reales del imán y de la transformación electromagnética supone un estudio exhaustivo que no se presenta en este documento. La finalidad de este estudio ha sido presentar la viabilidad técnica del proyecto.

La transformación energética puede producirse con otros mecanismos electromecánicos análogos. En el anexo E se presenta otra alternativa de transformación electromagnética donde se utiliza un motor eléctrico convencional movido por un péndulo sujeto a la embarcación. Esta última es la solución elegida para el diseño del primer prototipo.

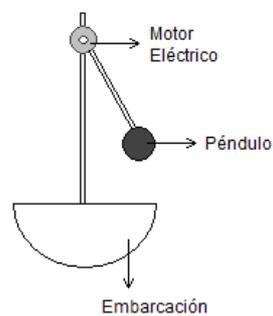


Fig. 4.7. Mecanismo electromecánico alternativo. (Fuente: propia)

Cabe señalar que las soluciones propuestas no son excluyentes entre si. Pueden combinarse para aumentar la producción de energía eléctrica.

Los sistemas de transformación electromecánica presentados en este capítulo son sistemas innovadores de los que no se tiene constancia alguna. Pueden agruparse en el tipo de sistemas híbridos de energía undimotriz. El estudio de posibles patentes se deja como trabajo posterior.



Parte 2: Producción de hidrógeno mediante la electrolisis del agua de mar

4.1.3. El fenómeno de la electrolisis

La electrólisis es un proceso electroquímico de descomposición de una sustancia mediante corriente continua. Es resultado de reacciones electroquímicas en las que una sustancia se oxida, pierde electrones, y otra se reduce, gana electrones [44].

La electrolisis se caracteriza porque la transferencia de electrones debe forzarse externamente, a diferencia de las pilas voltaicas o galvánicas donde las reacciones son espontáneas y producen tensión eléctrica.

La electrolisis se lleva a cabo en celdas electrolíticas llamadas electrolizadores. Una celda electrolítica está formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito y una fuente de tensión, figura 4.8.



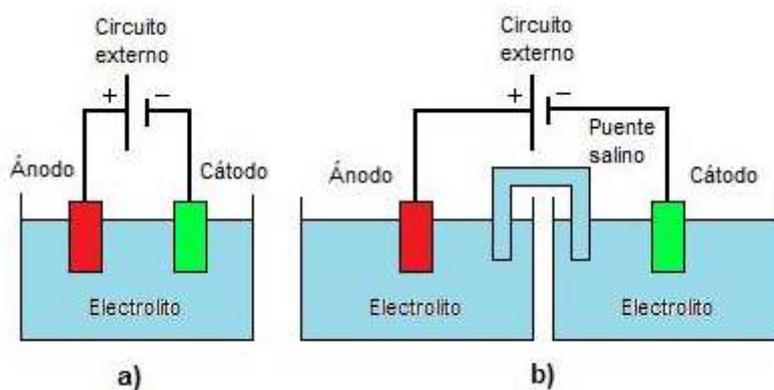


Fig. 4.8. Esquema celda electrolítica. a) Ánodo y cátodo compartiendo electrolito. b) reacciones electrolíticas separadas.

(Fuente: propia)

Los electrodos pueden estar sumergidos en el mismo electrolito, figura 4.8.a, o en electrolitos separados conectados a través de un puente salino, figura 4.8.b, o simplemente separados por una membrana permeable al flujo de iones y cationes.

Las finalidades del puente salino son dos: permitir el flujo de iones y cationes entre los electrolitos y cerrar el circuito eléctrico entre ánodo y cátodo. Los puentes salinos suelen ser disoluciones de KCl u otra sal.

El funcionamiento básico de la celda es el siguiente.

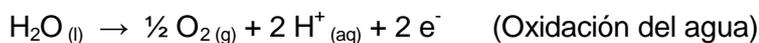
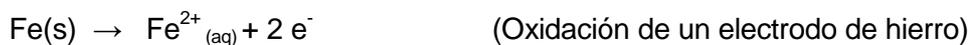
1. Agentes reductores disueltos en el electrolito liberan electrones sobre el ánodo.
2. La fuente externa de tensión arrastra los electrones del ánodo al cátodo
3. Agentes oxidantes disueltos en el electrolito captan los electrones en el cátodo.

El electrolito debe aportar las sustancias oxidantes y reductoras. El circuito eléctrico externo tiene la función de arrastrar o transferir los electrones del ánodo al cátodo.

Las sustancias oxidantes y reductoras también pueden ser los propios electrodos de la celda, dependiendo de la naturaleza del electrolito y electrodos, tensión externa aplicada, pH, etc. Aquellos electrodos que no participan en la reacción electroquímica se denominan electrodos inertes.



Una sustancia cuando se oxida puede pasar a estado libre o iónico. Por ejemplo:



Lo mismo ocurre si se reduce una sustancia en el cátodo.



El poder de oxidación o reducción de cada sustancia depende de su naturaleza y de las condiciones experimentales. Además, del mismo modo que el potencial eléctrico, tampoco es posible establecer el poder de reducción absoluto de cualquier especie. Lo único que puede hacerse es comparar el poder de una sustancia respecto a otra, obtener diferencias de potencial [45].

Se define el potencial estándar de reducción de una sustancia como el potencial eléctrico obtenido o necesario en una celda electroquímica en cuyo cátodo, de platino, se está produciendo la reacción de oxidación o reducción de hidrógeno y en el ánodo se reduce u oxida la sustancia en concreto; cuando todos los gases que participan se encuentran a 1 atm de presión, la concentración de las sustancias en el electrolito es 1 M y la temperatura es 25°C [46]. Es un dato que debe tomarse empíricamente.

La figura siguiente muestra el potencial estándar de reducción de algunas sustancias.



Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E° , en volts
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H_2	$2 \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I_2	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br_2	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+ 1,080
Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F_2	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+ 2,870

Fig. 4.9. Potenciales estándar de reducción de algunas sustancias [47].

Las sustancias con potencial positivo tienen mayor facilidad para captar electrones o reducirse que el hidrógeno. En cambio aquellas con potencial negativo tienen menor poder reductor. Es decir, en un par electroquímico formado entre el hidrógeno y una sustancia con potencial positivo, la sustancia se reducirá. En cambio, una sustancia con potencial negativo tendrá mayor tendencia a la oxidación que el hidrógeno.

El poder de oxidación de una sustancia es igual al poder de reducción, en valor absoluto, pero cambiado de signo. Es decir, las sustancias con poca tendencia a la reducción tienen elevada tendencia a la oxidación, comparada con la del hidrógeno.

En una celda electrolítica, en el ánodo se oxida la especie con mayor capacidad de cesión de electrones (potencial de reducción más bajo). En cambio, en el cátodo se reduce la especie con mayor poder de aceptación de electrones (potencial de reducción más alto).

Variaciones en la concentración de las especies, pH, temperatura, presión, naturaleza de los electrodos, reacciones químicas secundarias, etc. afectan al potencial de reducción de cada especie dando lugar a nuevos arreglos de la tabla fuera de las condiciones estándar.



El potencial eléctrico de una celda electroquímica es igual a la diferencia de potenciales de reducción de las reacciones que ocurren en el cátodo y ánodo [45].

$$E_{cel} = E_{cát.}^{red} - E_{án}^{red} \quad (\text{Ec. 4.3.1})$$

O igual a la suma de potenciales de reducción del cátodo y oxidación del ánodo.

$$E_{cel} = E_{cát}^{red} + E_{án}^{oxd} \quad (\text{Ec. 4.3.2})$$

Una reacción química es espontánea solo si su energía libre de Gibbs es negativa. La relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial eléctrico de una celda es [45]:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (\text{Ec. 4.3.3})$$

Dónde,

- n es el número de electrones transferidos
- F la constante de Faraday.

En consecuencia, las reacciones electroquímicas de reducción y oxidación son espontáneas únicamente si el potencial eléctrico de la celda es positivo. En este caso la celda electroquímica se denomina pila voltaica o galvánica.

En cambio, en caso que el potencial de la celda sea negativo las reacciones no son espontáneas y por tanto debe aportarse energía eléctrica para que ocurra la transferencia electroquímica. Este es el caso de la electrólisis.

Leyes de Faraday de la electrólisis

La cantidad de sustancia oxidada o reducida depende de la carga eléctrica suministrada como descubrió Michael Faraday.

1ª Ley de Faraday de la electrólisis: “La masa depositada o consumida por electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica suministrada” [48].

$$m = \frac{M \cdot q}{96000 \cdot n} \quad (\text{Ec. 4.3.4})$$



Donde,

- m es la masa de la sustancia depositada o consumida,
- M su masa atómica,
- q la carga que ha circulado,
- n el número de electrones transferidos según la reacción,
- 96490 es la constante de Faraday en culombios/gramo.

Por definición,

$$dq = idt \quad (\text{Ec. 4.3.4})$$

Si la intensidad es constante, entonces:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{96000 \cdot n} \quad (\text{Ec. 4.3.5})$$

Donde,

- I es la intensidad.
- t es el tiempo transcurrido.

Nótese que a mayor intensidad mayor cantidad de productos oxidados y reducidos. Además, la intensidad es el único parámetro que puede variar dada una reacción electroquímica específica. Sin embargo, a medida que evoluciona la reacción electrolítica las variaciones de concentración, pH, etc. pueden afectar al potencial de reducción de las especies involucradas produciendo variaciones en la intensidad.

La velocidad de la electrolisis depende directamente de la intensidad,

$$v_{elec} = \frac{m}{t} = \frac{M \cdot I}{96000 \cdot n} \quad (\text{Ec. 4.3.6})$$

A mayor intensidad mayor velocidad de oxidación y reducción de sustancias.



2ª Ley de Faraday de la electrólisis: "Cuando varias células electrolíticas montadas en serie, provistas de electrodos inertes, son atravesadas por la misma cantidad de electricidad, las cantidades de sustancias depositadas en cada electrodo, son proporcionales a los equivalentes químicos de las sustancias depositadas" [48].

4.1.4. Electrólisis del agua de mar

La electrólisis del agua de mar principalmente consiste en la electrólisis de una disolución de cloruro de sodio (NaCl), figura 4.10. La electrólisis del cloruro de sodio produce hidrógeno y cloro, dependiendo de la naturaleza de los electrodos, pH, concentraciones, etc.

El cloruro de sodio presente en el agua de mar está disuelto, por lo que se disocia en iones Cl^- y cationes Na^+ , figura 4.10.a. Si se aplica una diferencia de potencial a la disolución los iones positivos disueltos en el electrolito se acercan al polo negativo y los negativos al positivo, figura 4.10.b. Por cada dos moléculas de Cl^- que se encuentran en el ánodo se liberan dos electrones y se forma una molécula de cloro gas (Cl_2), figura 4.10.c. Los electrones son arrastrados al cátodo por la fuente de tensión y descomponen una molécula de agua en hidrógeno gas (H_2) e hidroxilo OH^- , figura 4.10.d. Por último, el ión hidroxilo se combina con el ión Na^+ para formar hidróxido de sodio (NaOH).

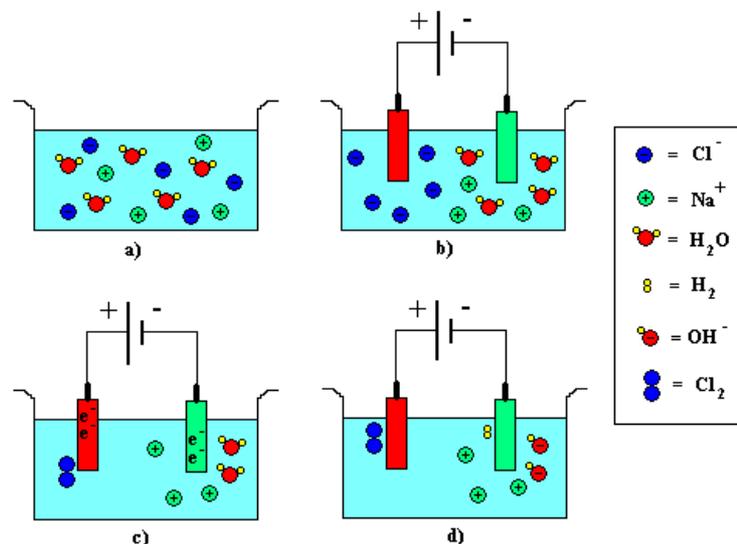


Fig. 4.10. Electrólisis del Cloruro de Sodio
(Fuente: propia)

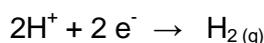
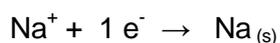
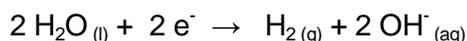


Reacciones electrolíticas (electrodos inertes de platino)

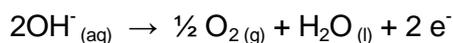
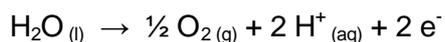
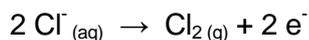
Supóngase que la concentración de iones y cationes Cl^- , OH^- , Na^+ y H^+ es suficiente como para que puedan participar en una reacción electroquímica.

En el cátodo las especies ganan electrones mientras que en el ánodo otras los pierden.

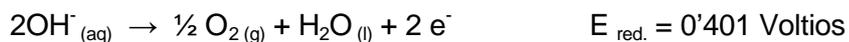
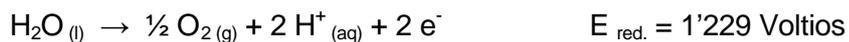
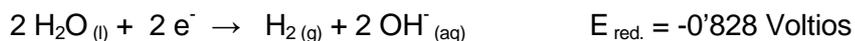
Las reacciones de reducción que pueden tener lugar en el cátodo son:



Y las reacciones de oxidación en el ánodo:



Desde el punto de vista termodinámico, en el ánodo se oxidará la especie que tenga el potencial de reducción más bajo. En cambio, en el cátodo se reduce la especie con el potencial más alto.



La ecuación de Nernst permite conocer el potencial cuando las condiciones reales son diferentes a las estándar [49].

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (\text{Ec. 4.3.7})$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y n el número de electrones transferidos. Q depende de las concentraciones y presiones parciales de iones y gases involucrados y de los coeficientes estequiométricos de las reacciones redox.

Para T=298 K,

$$E = E_0 - \frac{0'059}{n} \log(Q) \quad (\text{Ec. 4.3.8})$$

Para una reacción del tipo: $a \cdot A + b \cdot B \rightarrow c \cdot C + d \cdot D$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{Ec. 4.3.9})$$

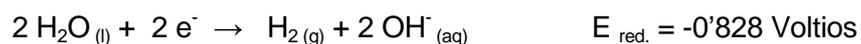
El agua de mar tiene un pH igual a 8 y una cantidad de 24 gramos de cloruro de sodio por litros, aproximadamente. Entonces, si la presión parcial de los gases es 1 atm:

$$[Cl^-] = 24 \frac{g_{NaCl}}{l_{H_2O}} \cdot \frac{mol_{NaCl}}{58'5 g_{NaCl}} \cdot \frac{mol_{Cl^-}}{mol_{NaCl}} = 0'41 \frac{mol_{Cl^-}}{l_{H_2O}} = 0,41 M$$

$$[Na^+] = [Cl^-] = 0,41 M$$

$$pH = -\log [H^+] = 8$$

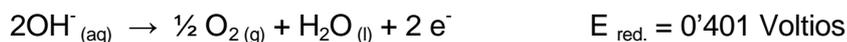
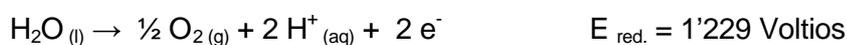
$$pOH = -\log [OH^-] = 14 - pH = 6$$



$$E_{0'41M} = -2'714 - \frac{0'059}{2} \log \left(\frac{1}{[Na^+]^2} \right) = -2'714 + 0'059 \log ([Na^+]) = -2'737 V$$

$$E_{pOH=6} = -0'828 - \frac{0'059}{2} \log ([OH^-]^2) = -0'828 - 0'059 \log [OH^-] = -0'474 V$$

$$E_{pH=8} = 0 - \frac{0'059}{2} \log \left(\frac{1}{[H^+]^2} \right) = 0 + 0'059 \log [H^+] = -0'472 V$$

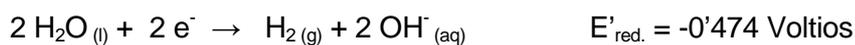


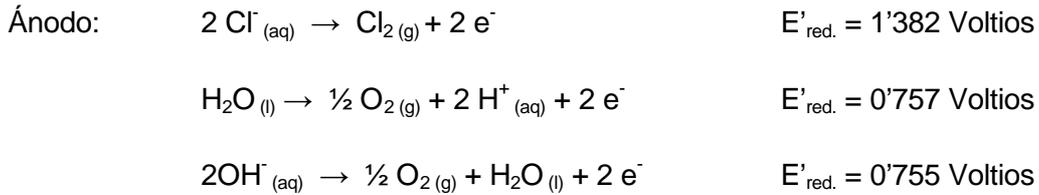
$$E_{0'41M} = 1'359 - \frac{0'059}{2} \log ([Cl^-]^2) = 1'359 - 0'059 \log ([Cl^-]) = 1'382 V$$

$$E_{pH=8} = 1'229 - \frac{0'059}{2} \log \left(\frac{1}{[H^+]^2} \right) = 1'229 + 0'059 \log [H^+] = 0'757 V$$

$$E_{pOH=6} = 0'401 - \frac{0'059}{2} \log ([OH^-]^2) = 0'401 - 0'059 \log ([OH^-]) = 0'755 V$$

La electrolisis del agua de mar queda como sigue:





Aparentemente en el ánodo deberían oxidarse las moléculas de agua. Sin embargo, la experiencia demuestra que se oxida el ión cloro en lugar de ésta. Esto se debe a fenómenos de polarización que dificultan la formación de oxígeno.

A continuación se describen dichos fenómenos.

Un proceso electrolítico se divide en cuatro etapas [50], figura 4.11:

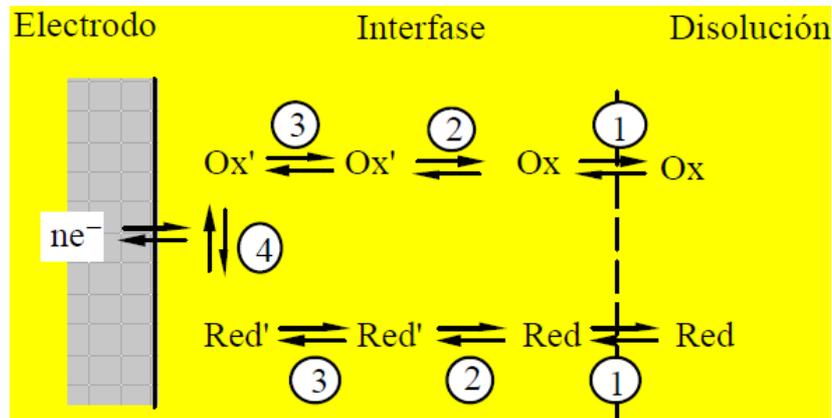


Fig. 4.11. Etapas del proceso electrolítico Columna de aire oscilante [50].

Etapas 1: movimiento del elemento oxidante desde el seno de la disolución al ánodo (Reactivo) y movimiento del agente reductor desde el cátodo al electrolito (Producto).

Etapas 2: reacciones químicas precedidas y seguidas de la reacción electroquímica.

Etapas 3: procesos físicos de adsorción, desorción, cristalización, etc. antes y después de la transferencia electrónica.

Etapas 4: reacción electroquímica propiamente dicha.



Cada una de las etapas mencionadas puede transcurrir a distinta velocidad, siendo la de menor velocidad, la etapa controlante del proceso global. Cuando la etapa controlante es la correspondiente a la transferencia de masas, se dice que hay una polarización por concentración, mientras que si es alguna reacción química intermedia, tiene lugar una reacción de polarización. Por otra parte, si el paso limitante es de tipo físico, puede estar presente una polarización por adsorción, desorción o cristalización, y si es la propia reacción electroquímica, tiene lugar una polarización por transferencia de carga.

Un electrodo polarizado es aquél que acepta un potencial eléctrico impuesto externamente sin que se aprecie cambio alguno en la velocidad de la reacción electrolítica. En consecuencia, no hay cambio en la intensidad de corriente (o muy pequeño). La velocidad del proceso no cambia.

Prescindiendo de posibles reacciones químicas y procesos físicos que puedan preceder y seguir a la reacción electroquímica, y atendiendo a las velocidades de transferencia de masas y de intercambio de electrones, se consideran tres situaciones:

- a) Transferencia de masa y de carga a velocidades rápidas
- b) Transferencia de masa rápida y transferencia de carga lenta
- c) Transferencia de masa y de carga a velocidades lentas

En la situación a) los electrodos no presentan polarización alguna, solo se tienen en cuenta fenómenos termodinámicos. En el caso b) se considera la polarización por transferencia de carga. La concentración de las especies electrolíticas en el seno de la disolución y en las proximidades de los electrodos no varía, es decir, la velocidad de transferencia de iones y cationes es elevada. En el caso c) ambos tipos de polarización afectan al potencial de electrodo.

Las hipótesis contempladas en la situación a) solo se darán en condiciones experimentales controladas. Generalmente los procesos electroquímicos se realizan bajos las suposiciones b) y c). La situación b) podrá emplearse en los casos en que la concentración no presente variaciones importantes. Por ejemplo en sistemas abiertos o la electrólisis de una gran cantidad de agua. La situación c) principalmente se dará en sistemas cerrados en los que a medida que el proceso electrolítico transcurre las concentraciones de las especies involucradas variarán notablemente y también en caso que la concentración de las especies sea baja.

A efectos prácticos el potencial termodinámico no será suficiente para garantizar la electrólisis. El flujo eléctrico aplicado debe vencer la propia resistencia eléctrica de celda y



fenómenos polarizantes que aparecen en los electrodos y dificultan la transformación electroquímica [50]:

$$E_{apl} = -E_{cel}^0 - E_{omh} - SV \quad (\text{Ec. 4.3.10})$$

Donde,

- E_{cel}^0 es el potencial termodinámico
- E_{omh} es el potencial óhmico de la celda
- SV el sobrevoltaje adicional.

El potencial termodinámico corresponde al potencial estándar. La ecuación de Nernst corrige el potencial cuando las condiciones de temperatura, presión y concentración son distintas a las estándar.

El potencial óhmico es el potencial necesario para que pase corriente eléctrica a través de la celda electroquímica. Se rige por la Ley de Ohm:

$$E_{omh} = R \cdot i \quad (\text{Ec. 4.3.11})$$

Donde R es la resistencia óhmica de la celda e i la intensidad eléctrica que fluye por la celda. La resistencia de la celda depende del área de los electrodos, la distancia entre ellos y la resistividad del electrolito entre otras variables.

El sobrevoltaje está ocasionado por las polarizaciones por concentración y por transferencia de carga ocurridas en el ánodo y cátodo, sin considerar otros tipos de polarización. En las celdas electrolíticas se detectan porque es necesario un voltaje mayor al teórico para mantener la corriente eléctrica deseada.

$$E_{real} < E_{teórico} = -E_{cel}^0 - E_{omh} \quad (\text{Ec. 4.3.1})$$

La polarización por concentración aparece cuando la velocidad de transferencia de masa de las especies de reactivo o de producto no es suficientemente rápida para mantener la corriente (etapa 1, figura 4.11).

Los iones o moléculas son transportados por difusión, migración y convección. La materia se mueve hacia y desde los electrodos y en el seno de la disolución de estas tres formas.



- Difusión: por diferencia de concentraciones entre dos regiones de una solución.
- Migración: los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico. Causa principal del movimiento iónico. Son atraídos y repulsados por fuerzas eléctricas.
- Convección: por agitación u otro método hidrodinámico (diferencias de densidad, temperatura, etc.).

La polarización por concentración depende de:

1. la concentración de los reactantes, siendo más probable a concentraciones bajas
2. la concentración de electrolítico, siendo mayor a elevadas concentraciones
3. la agitación mecánica, disminuyendo en soluciones bien agitadas
4. el área del electrodo, disminuyendo a medida que la superficie aumenta

La polarización por transferencia de carga o cinética surge cuando la velocidad de alguna o ambas reacciones redox no es suficientemente rápida para dar la intensidad demandada por la teoría. Se refiere a la absorción y transferencia de electrones entre electrolito y electrodos (etapa 4, figura 4.11). La polarización por transferencia de carga:

1. aumenta con la densidad de corriente (A/cm^2).
2. normalmente, disminuye al aumentar la temperatura.
3. depende de la composición química del electrodo
4. es acusada cuando se producen gases y despreciable cuando hay depositación o cambios de oxidación de un ión.
5. no puede predecirse exactamente ya que depende de variables incontrolables. Depende de las condiciones experimentales. Es un dato que debe obtenerse empíricamente.



La figura siguiente muestra el sobrepotencial por transferencia de carga aparecido en la formación de hidrógeno y oxígeno sobre distintos electrodos:

Electrodo	10 A/m ²		100 A/m ²		1 000 A/m ²		10 000 A/m ²	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Pt platinado	0,015 4	0,398	0,030 0	0,521	0,040 5	0,638	0,048 3	0,766
Pt liso	0,024	0,721	0,068	0,85	0,288	1,28	0,676	1,49
Cu	0,479	0,422	0,584	0,580	0,801	0,660	1,254	0,793
Ag	0,475 1	0,580	0,761 8	0,729	0,874 9	0,984	1,089 0	1,131
Au	0,241	0,673	0,390	0,963	0,588	1,244	0,798	1,63
Grafito	0,599 5		0,778 8		0,977 4		1,220 0	
Pb	0,52		1,090		1,179		1,262	
Zn	0,716		0,746		1,064		1,229	
Hg	0,9		1,0		1,1		1,1	

FUENTE: *International Critical Tables*, 1929, 6, 339.

Fig. 4.12. Sobrepotenciales por transferencia de carga aparecido en la formación de hidrógeno y oxígeno sobre distintos electrodos. (Fuente: ICT)

Como puede verse en la figura 4.12, la oxidación del agua presenta un sobrepotencial considerable sobre un electrodo de platino para densidades de corriente elevadas.

El sobrepotencial por polarización por transferencia de carga aparecido en la oxidación del agua salada aumenta el potencial de reducción del agua por encima del potencial de reducción del ión cloro. Además dada la baja concentración de cationes H⁺ e iones OH⁻ puede decirse que el sobrepotencial por polarización por concentración de las reacciones de reducción y oxidación respectivas es elevado y sus reacciones, por tanto, son poco probables en comparación con las reacciones de las demás especies involucradas.

En caso de producirse la electrolisis del agua de mar mediante unos electrodos sumergidos directamente en ésta puede asumirse que la polarización por transferencia de masa de las moléculas Cl⁻ y H₂O es despreciable:

1. La cantidad de reactivos es ilimitada y su concentración no varía.
2. La agitación hidrodinámica es elevada

Bajo estas condiciones puede asumirse que únicamente tiene efecto la polarización por transferencia de carga en la reacciones de oxidación del ión cloro y reducción del agua.



Entonces, la electrólisis de agua de mar mediante electrodos inertes queda:

Cátodo:



Ánodo:



Reacción global:



El potencial eléctrico de la celda es el siguiente:

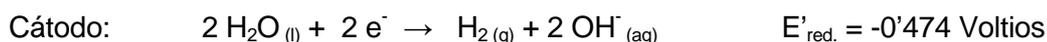
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cát.}} - E_{\text{án.}} = -0'475 - 1'382 = -1'857 \text{ Voltios}$$

El signo negativo indica la no espontaneidad del proceso de la electrólisis de agua de mar.

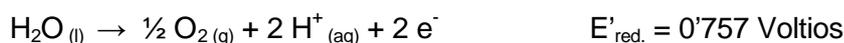
Efecto de la naturaleza de los electrodos sobre la electrólisis de agua de mar

Además de introducir fenómenos polarizantes, el electrodo también puede participar en las reacciones electrolíticas [51].

Reacciones electrolíticas (electrodos de hierro)



La reducción del ión hierro II no es probable dado que su concentración en la disolución es muy baja.

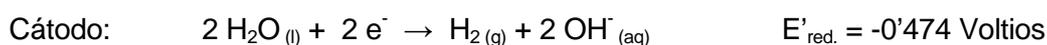


$$E^0_{\text{cel.}} = E^0_{\text{cát.}} - E^0_{\text{án.}} = -0'474 - (-0'440) = -0'034 \text{ Voltios}$$

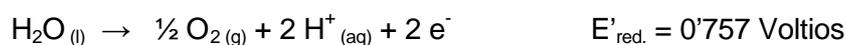
En esta situación se oxida el propio electrodo de hierro en lugar del ión cloro. Es decir, los electrones son aportados por el electrodo de hierro que se desintegra progresivamente. En cambio, en el cátodo se produce hidrógeno.

Los cationes de hierro Fe^{2+} formados pueden participar en reacciones químicas y electrolíticas posteriores. Ejemplo de ello es la formación de herrumbre. [52]

Reacciones electrolíticas (electrodos de cobre)



La reducción del ión cobre II no es probable dado que su concentración en la disolución es muy baja.



$$E^0_{\text{cel.}} = E^0_{\text{cát.}} - E^0_{\text{án.}} = -0'474 - (0'336) = -0'810 \text{ Voltios}$$

En el ánodo se oxida el propio electrodo de cobre en lugar del ión cloro. Igual que en el caso anterior, el ánodo de cobre es quien suministra los electrones y se desintegra progresivamente. En el cátodo también se desprende hidrógeno.

Los cationes de hierro Cu^{2+} formados también pueden participar en reacciones químicas y electrolíticas posteriores [53]. Ejemplo de ello es el cambio de estado de reducción del catión Cu^{2+} a Cu^+ .

Efecto de la profundidad sobre la electrólisis

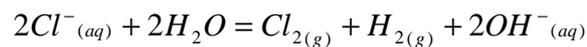
Las condiciones de presión, temperatura y concentración en el agua de mar dependen de la profundidad [54]. La temperatura se reduce a medida que aumenta la profundidad y la salinidad y presión aumentan con la profundidad. La salinidad y temperatura se saturan llegado cierto valor de profundidad. Es decir, a cierta profundidad la temperatura y salinidad se hacen más o menos constantes.



En función de la profundidad a la que se realice el proceso de electrólisis del agua de mar es necesario corregir los potenciales de reducción mediante la ecuación de Nernst.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (\text{Ec. 4.3.12})$$

Para la reacción



$$Q = \frac{P_{Cl_2} \cdot P_{H_2} \cdot [OH^-]^2}{[Cl^-]^2} \quad (\text{Ec. 4.3.13})$$

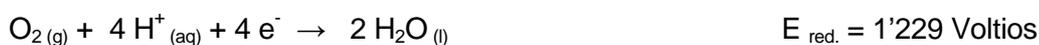
La presión parcial de los gases participantes, salinidad y pH dependen de la profundidad.

Participación del oxígeno en la electrólisis del agua de mar

El agua de mar contiene cierta cantidad de oxígeno disuelto. Además, en caso que los electrodos no estuviesen totalmente sumergidos éstos estarán en contacto con el oxígeno atmosférico.

En consecuencia, el oxígeno también debe considerarse como posible agente reductor y oxidante.

El oxígeno puede reducirse de la siguiente forma: (agente oxidante)



Y oxidarse: (agente reductor)



La pasivación del ánodo

La pasivación es otro fenómeno que puede ocurrir durante la electrólisis. La pasivación es la formación de una capa inerte en la superficie del ánodo a medida que transcurre la reacción de oxidación [55]. La capa formada impide la evolución de la reacción electroquímica reduciendo la velocidad de reacción a velocidades inapreciables. Pertenece al tipo de polarización por adsorción, desorción y cristalización.

Por ejemplo, el aluminio mojado en contacto con el aire establece el siguiente par de oxidación/reducción con el oxígeno y agua.



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cát.}} - E_{\text{án.}} = 2'063 \text{ Voltios}$$

Desde el punto de vista termodinámico, la oxidación del aluminio es favorable. En cambio, la experiencia demuestra que el aluminio tiene gran resistencia a la oxidación.

La resistencia es debida a la formación de una capa de óxido de aluminio en la superficie del metal que lo aísla del agua y oxígeno. Además, el óxido de aluminio es muy mal conductor eléctrico. La combinación de ambos factores dificulta la oxidación del aluminio. Solo basta una capa de unas pocas micras de espesor para reducir la velocidad de oxidación del aluminio a velocidades inapreciables.

La pasivación de materiales es una técnica actualmente empleada en metalurgia. Por ejemplo, el acero inoxidable debe sus propiedades al cromo disuelto en su aleación. Los óxidos de cromo también forman una capa aislante muy adherente sobre el acero que lo aísla del ambiente dándole propiedades inoxidables.

Los óxidos de cualquier metal son aislantes. Diferencias entre la capacidad de adherencia al metal, porosidad, conductividad eléctrica, dureza, etc. del óxido determinarán la capacidad de pasivación del metal. Así por ejemplo, basta una fina capa de unas pocas micras para pasivar el aluminio a diferencia del hierro que puede requerir una capa de varios milímetros dada la poca capacidad de adherencia de los óxidos de hierro al metal.

La pasivación depende del potencial eléctrico aplicado, pH, propiedades físico-químicas del óxido, reacciones secundarias, etc.

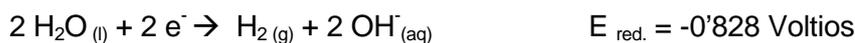


En resumen, la pasivación impide la transformación electroquímica y debe evitarse. Depende de la naturaleza de los electrodos, electrolito, pH, tensión, etc. y por tanto debe hacerse una selección adecuada de materiales.

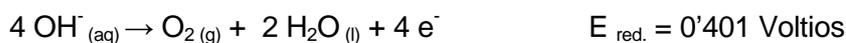
Electrolisis del agua pura

Electrolisis del agua en medio básico

Cátodo:



Cátodo:

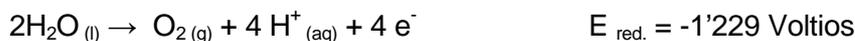


Electrolisis del agua en medio ácido

Cátodo:



Ánodo:

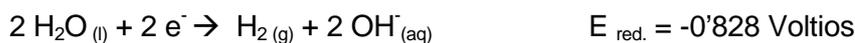


Tanto en medio básico como en medio ácido el potencial necesario es el mismo.

$$E_{\text{cel.}} = 1'229 \text{ Voltios}$$

La electrolisis del agua en medio neutro

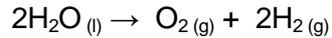
Cátodo:



Ánodo:



Reacción global:



$$E_{\text{cel.}} = -0'828 - 1'229 = 2'057 \text{ Voltios}$$

El sobrevoltaje aparecido en la electrolisis del agua puede ser del orden de las unidades de voltio dependiendo de la naturaleza y área de los electrodos, pH, etc. El sobrevoltaje total es 0'8 voltios aproximadamente. [56]

4.1.5. Rendimiento de la electrolisis

El proceso electrolítico está sujeto a un rendimiento energético. Una parte de la energía aportada, en forma de potencia eléctrica, se transformará en calor mientras que otra se aprovechará en la propia transformación electroquímica.

Las perdidas por calor se deben al movimiento de los cationes e iones en la disolución, que disipan calor por fricción, y a las pérdidas por efecto Joule debidas al paso de corriente por la celda. Además, las reacciones químicas, precedidas o seguidas de la reacción electroquímica, pueden consumir energía reduciéndose el rendimiento de la transformación energética.

El rendimiento de la electrolisis es:

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{W_{\text{química}}}{W_{\text{eléctrica}}} \quad (\text{Ec. 4.3.14})$$

$$W_{\text{eléctrica}} = W_{\text{química}} + W_{\text{pérdidas}} \quad (\text{Ec. 4.3.15})$$

La energía perdida tiene varios orígenes:

$$W_{\text{pérdidas}} = W_{\text{sec.}} + W_{\text{fric}} + W_{\text{Joule}} \quad (\text{Ec. 4.3.16})$$

Donde,

- W_{sec} Energía reacciones químicas secundarias
- W_{fric} Energía movimiento iones y cationes
- W_{Joule} Calor perdido por efecto Joule



La energía química necesaria puede calcularse a partir de las energías de enlace de formación y rotura de las sustancias implicadas.

La reacción electrolítica global de la electrolisis del cloruro de sodio en disolución es:



Se rompe dos enlaces Na-Cl y dos enlaces O-H y se forma un enlace Cl-Cl, un enlace H-H y dos enlaces Na-OH. Entones la energía necesaria para la electrolisis es:

En condiciones normales la energía media de enlace es [57]:

- Energía de formación del enlace Cl-Cl: 242 KJ/mol
- Energía de formación del enlace O-H: 463 KJ/mol
- Energía de formación del enlace H-H: 436 KJ/mol
- Energía de formación del enlace Na-Cl (aq): 407 KJ/mol
- Energía de formación del enlace Na-OH: 469 KJ/mol

$$W_{química} = \frac{2 \cdot 407 + 2 \cdot 463 - 242 - 436 - 469}{2} = 296,5 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

La reacción electrolítica global de la electrolisis del agua es:



Se rompen cuatro enlaces O-H y se forma un enlace O=O y dos enlaces H-H

En condiciones normales la energía de enlace es:

- Energía de formación del enlace O-H: 463 KJ/mol
- Energía de formación del enlace H-H: 436 KJ/mol
- Energía de formación del enlace O=O: 498 KJ/mol



$$W_{química} = \frac{4 \cdot 463 - 2 \cdot 436 - 498}{2} = 241 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Entonces, la energía por kilo de hidrógeno es:

$$W_{química} = 33'3 \frac{\text{Kwh}}{\text{Kg}}$$

El rendimiento de la electrolisis es un dato que debe obtenerse empíricamente a partir del consumo de energía eléctrica.

4.1.6. Sistema de alimentación eléctrica

La tensión eléctrica generada en la embarcación no es constante, aunque esté rectificadas.

Se han planteado tres soluciones para alimentar el sistema electrolizador:

1. emplear una batería recargable
2. electrolisis directa
3. electrolisis directa con regulador de tensión

Inicialmente se ha planteado utilizar una batería recargable para alimentar el electrolizador de agua de mar, figura 4.13, de modo que la tensión de electrolización sea constante. La batería se recargará con la tensión eléctrica variable generada en la embarcación.



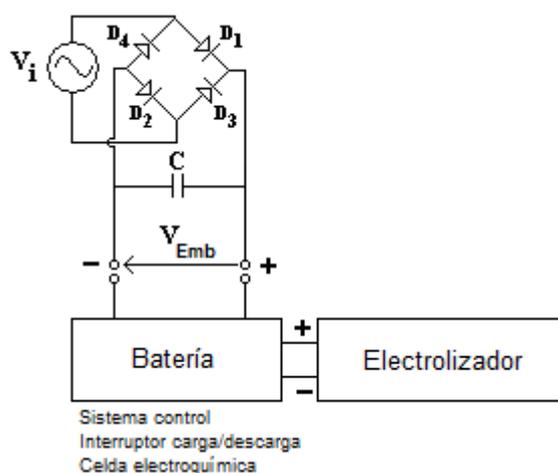


Fig. 4.13. Alimentación electrolizador mediante batería.

(Fuente: propia)

Las baterías recargables son pilas electroquímicas reversibles. Si se aplica tensión inversa entre sus electrodos se invierte el sentido de las reacciones electroquímicas y se recuperan las cantidades de las especies involucradas. De este modo se recarga una batería.

Como se vio anteriormente, las reacciones electroquímicas dependen de numerosos factores que las limitan o impiden: polarizaciones, naturaleza de los electrodos, pH, temperatura, tipo de electrolito, etc.

Los procesos de carga y descarga de baterías recargables son procesos críticos. Por ejemplo, una batería no puede recargarse por encima de cierto nivel. Si una batería se deja en situación de recarga ilimitadamente ésta acaba por destruirse. Por otro lado, la velocidad de carga y descarga de una batería afecta a su ciclo de vida. Las descargas profundas o completas también reducen la vida útil de una batería [58].

Las baterías recargables necesitan un circuito controlado de carga/descarga de modo que la batería pueda desconectarse de la red de carga cuando esté cargada y conectarse de nuevo en caso que el nivel de carga baje.

Las baterías electroquímicas tienen cierto nivel de autodescarga. Es decir, cualquier batería se descarga por sí sola, aunque no haya ninguna carga eléctrica conectada. Los sistemas de carga también mantienen la carga de la batería, una vez alcanzado el nivel de carga máxima, lo que se conoce como estado de flotación.



Por otro lado, según la 1^o ley de Faraday, a mayor intensidad eléctrica circulante por una batería mayor velocidad de las reacciones electroquímicas que ocurren en su interior. A altas intensidades los componentes de una batería pueden deteriorarse por picado corrosivo, gasificaciones y contaminación del electrolito debido a las altas velocidades de reacción. Esto ocurre cuando una batería se descarga o carga rápidamente, entregándose altas intensidades de corriente.

El uso de baterías recargables está vinculado a la utilización de sistemas de control y regulación de carga/descarga. Controlan la conexión y desconexión a los circuitos de carga y descarga y mantienen el nivel de carga máxima cuando la batería está en reposo (estado de flotación).

Las baterías electroquímicas requieren mantenimiento periódico. Pueden necesitar la renovación del electrolito, electrodos y membranas separadoras de reacciones electroquímicas. La vida útil de una batería se reduce drásticamente si no se realiza un mantenimiento adecuado.

Como conclusión del estudio realizado, se descarta la opción de utilizar una batería recargable para alimentar el sistema electrolizador. El motivo es que se quieren manejar intensidades altas, para lograr velocidades de producción de hidrógeno elevadas, y la batería podría deteriorarse fácilmente. Además es necesario un sistema de adaptación de la tensión de entrada a la batería: tensión de carga, sobrepicos, etc.

El uso de baterías se limitará a la alimentación de elementos auxiliares de poca potencia, en caso que sea necesario.

Como alternativa, se propone alimentar el electrolizador de agua de mar directamente con la tensión eléctrica generada en la embarcación, figura 4.14. Únicamente es necesario disponer de un sistema de adaptación de la tensión eléctrica para mantener la polaridad entre los electrodos.



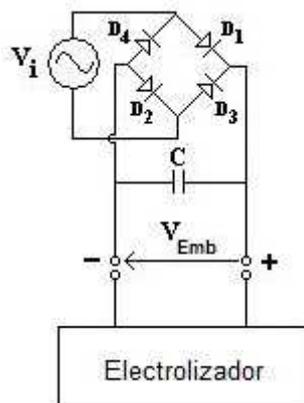


Fig. 4.14. Electrolysis direct of seawater.
(Source: own)

In this case the electrical input voltage to the electrolyzer is variable, although it has the same polarity.

No se ha logrado encontrar datos fiables sobre la electrolisis a tensión variable. Sin embargo, la teoría no descarta esta alternativa.

A continuación se discute el funcionamiento de un electrolizador a tensión variable. Considérese el esquema siguiente de un electrolizador, figura 4.15.

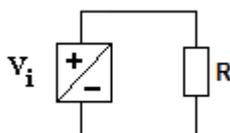


Fig. 4.15. Scheme of an electrolyzer.
(Source: own)

Where V_i is the input voltage to the electrolyzer and R its equivalent internal resistance.

If the polarization phenomena do not vary when modifying the internal resistance of the electrolyzer, increasing the distance between the electrodes or employing an electrical resistance in series, for example, the behavior of the electrolyzer should be the following, figure 4.16:



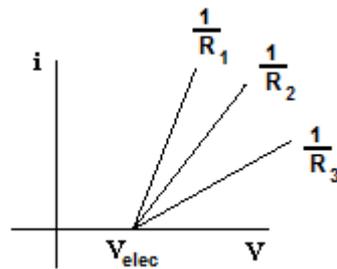


Fig. 4.16. Intensity as a function of the voltage. $R_3 > R_2 > R_1$ Column of oscillating air. (Source: own)

Where V_{elec} is the minimum electrical voltage for the electrochemical phenomenon to occur.

The intensity cannot increase indefinitely as the voltage increases. It reaches a point where the electrolyte is not capable of renewing and absorbing the species consumed and produced and the polarization phenomena increase. In this situation the electrolyzer is saturated at an intensity i_{max} , figure 4.17.

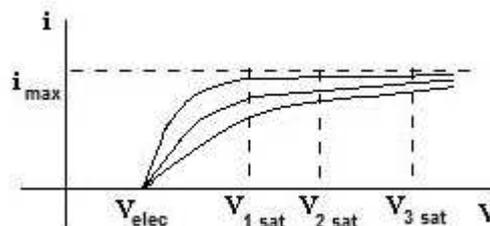


Fig. 4.17. Saturation of the electrolyzer. (Source: own)

An electrolytic cell is in a state of saturation when variations in voltage do not produce appreciable variations in intensity.

A lower internal resistance of the electrolyzer tends towards saturation.



Las variaciones de tensión en electrolizadores de baja resistencia dan lugar a variaciones importantes de intensidad, fuera de la zona de saturación. En cambio, la intensidad varía en menor medida en los electrolizadores de alta resistencia. En la zona de saturación la intensidad no varía.

En caso que la tensión de electrolisis sea muy superior a la tensión de saturación empezará la degradación o deterioro del electrolizador por picado corrosivo, gasificación, etc. ocasionados por el sobrepotencial.

Se utilizará un electrolizador que trabaje en la zona de saturación. De este modo la variación de tensión tiene menor efecto sobre la corriente. Se prefiere un electrolizador de baja resistencia por ser menor el potencial eléctrico de saturación, V_{sat} .

La tensión de entrada del electrolizador deberá ser mayor a la tensión de saturación de la reacción electroquímica. Sin embargo, el potencial no puede superar cierto valor a fin de no acelerar la destrucción del electrolizador.

La corriente y tensión de saturación dependen de factores como el pH, temperatura, naturaleza y forma de los electrodos, concentraciones, etc. Tampoco ha sido posible encontrar datos al respecto.

Otra alternativa, dejada para trabajos futuros, es el diseño de un sistema de regulación de tensión de modo que la tensión de entrada del electrolizador sea constante, figura 4.18.

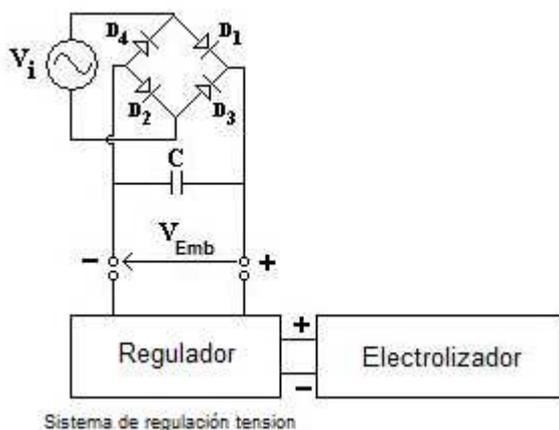


Fig. 4.18. Regulador de tensión (fuente: propia)

El sistema de control se alimentaría mediante un dispositivo de energía auxiliar.



4.1.7. Electrolizadores de agua comerciales

Existen numerosos electrolizadores de agua. La industria del hidrógeno y cloro han colaborado en el desarrollo de distintos electrolizadores de agua dulce y salada [63].

Como ya se comentó, el hidrógeno se emplea en innumerables aplicaciones industriales. Una forma de producirlo es mediante la electrolisis del agua. Este es un método muy utilizado en la industria y prueba de ello son los numerosos fabricantes de electrolizadores de agua dulce y salada existentes en el mercado.

A continuación se discute la alternativa de utilizar un electrolizador comercial o convencional para electrolizar el agua de mar.

Los electrolizadores de agua pueden agruparse en dos tipos, figura 19:

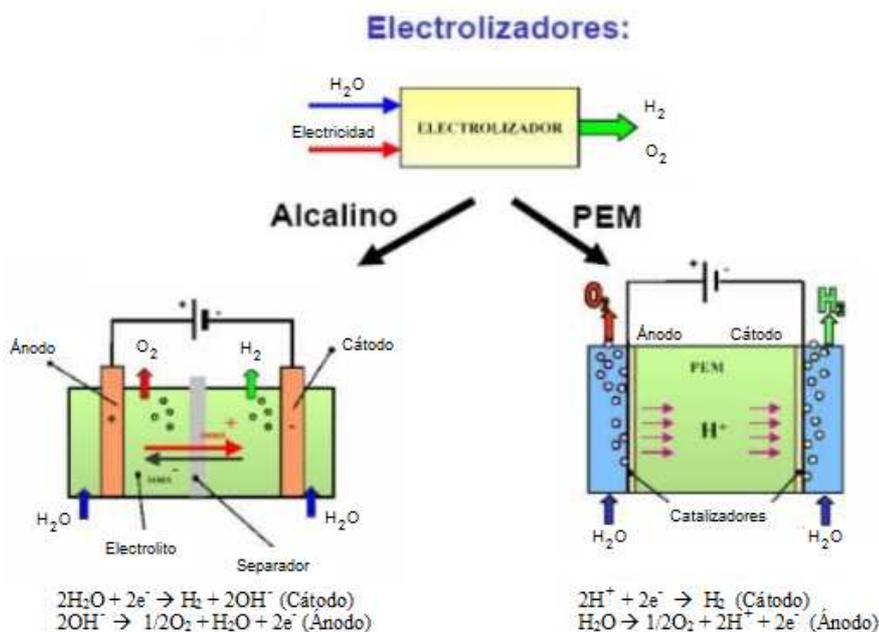


Fig. 4.19. Electrolizadores alcalinos y PEM de agua destilada
Columna de aire oscilante. [68]

Electrolizadores alcalinos: el electrolito es una disolución acuosa de algún alcalino, generalmente KOH. Trabajan a presiones inferiores a 25 bares. Utilizan membranas separadoras de amianto. La membrana debe permitir el paso de iones y cationes. El electrolito y la membrana deben renovarse periódicamente. Eficiencia 60-70% [62].



Electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEM): el electrolito se presenta en estado sólido y consiste en una membrana polimérica ácida permeable al paso de protones. Pueden trabajar a varios centenares de bares. La membrana polimérica también sirve de membrana separadora [64]. Eficiencia: 80%

Diferencias:

1. Los electrolizadores PEM son más seguros que los alcalinos ya que no es necesario manipular un electrolito de naturaleza cáustica.
2. Los de tipo PEM presentan mayor tiempo de vida útil que los electrolizadores alcalinos. El electrolito alcalino ataca los componentes del electrolizador por corrosión química.
3. Los electrolizadores tipo PEM son más ligeros que los tipo alcalino.
4. Los sistemas de purificación del hidrógeno generado en un electrolizador tipo PEM consisten en equipos de deshumidificación. Los electrolizadores alcalinos además necesitan equipos de eliminación de oxígeno que, inevitablemente, aunque en pequeñas cantidades, se forma en el cátodo.

Generalmente, los electrolizadores están diseñados para trabajar con agua destilada. Es decir, producen únicamente hidrógeno y oxígeno.

También pueden utilizarse para electrolizar agua de mar. La electrolisis de agua de mar lleva asociada problemas de corrosión, reacciones secundarias, etc. debido a la gran cantidad de sustancias disueltas en ella, pH, salinidad, etc.

En caso que se electrolice agua salada los electrolizadores de membrana polimérica no producen cloro. La oxidación del ión cloro no aporta protones, H^+ .

En los electrolizadores alcalinos puede obtenerse cloro en el ánodo e hidróxido de sodio en el cátodo.

De la misma forma que las baterías, se descarta el uso de electrolizadores comerciales dada su poca adaptación a las necesidades del proyecto. Las altas intensidades requeridas combinado con la baja pureza del agua de mar acentúan el coste económico del electrolizador.

Se diseñará un electrolizador específico para agua de mar. Esto se deja para trabajos futuros.



4.1.8. Diseño de experimentos

Dada la dificultad de obtención de información cuantitativa de la electrolisis del agua de mar se ha decidido diseñar una serie de experimentos a fin de verificar las hipótesis supuestas. La realización de estos experimentos se deja para trabajos futuros.

Diseño de los experimentos:

Los experimentos se realizan desde un punto de vista comparativo. Se considerará un electrodo de referencia.

El electrolito es agua de mar y se encuentra a las condiciones habituales de pH, concentración, temperatura, etc.

Se probarán distintas combinaciones de electrodos: hierro, cobre, grafito, estaño, níquel, aluminio, etc. Se estudiarán otros posibles electrodos, otros materiales conductores.

Los electrodos se sumergirán directamente en un recipiente con agua de mar.

Se estudiará la dependencia del potencial y la densidad de corriente.

Datos a obtener:

1. Elección de un electrodo de referencia y condiciones de referencia.
2. Potencial de reducción en agua de mar respecto el electrodo de referencia. El potencial englobará los potenciales termodinámicos y no termodinámicos (polarizaciones).
3. Tensión de electrólisis.
4. Tensión y corriente de saturación.
5. Sobretenión de destrucción o crítica.
6. Sobrepotenciales en función de la densidad de corriente y naturaleza del electrodo.
7. Rendimiento energético.

Cada experimento contendrá la información siguiente:

- Naturaleza de los electrodos.



- Naturaleza de los productos generados: Cl_2 , H_2 , O_2 , Fe^{2+} , Cu^{2+} , etc.
- Resistividad celda.
- Curva tensión-corriente de la celda o curva E-I, conocida como Diagrama de Evans.
- Cantidad de producto generado.

De la curva E-I:

- Tensión mínima de electrolisis
- Tensión y corriente de saturación.
- Sobretenación de destrucción.

4.1.9. Conclusiones

1. La electrolisis del agua de mar requiere voltajes relativamente bajos a 25 °C y 1 atm, aproximadamente 2 Voltios. No es un proceso espontáneo.
2. La velocidad del proceso electrolítico depende de la intensidad eléctrica.
3. Existen condiciones de saturación de intensidad o limitación del proceso electrolítico.
4. Los productos obtenidos dependen de la naturaleza química de los electrodos y del electrolito.
5. La electrolisis del agua de mar depende de numerosos factores: temperatura, concentraciones, polarizaciones, naturaleza de los electrodos, pasivaciones, etc.
6. La selección de materiales es una etapa de diseño crítica.
7. En cualquier caso es posible obtener hidrogeno a partir de la electrolisis del agua de mar.
8. El uso de baterías se limitará a sistemas auxiliares de alimentación.
9. Se diseñará un electrolizador específico para agua de mar.



10. Ajustando el sobrevoltaje, mediante la selección de electrodos, intensidades, etc. podría favorecerse la oxidación y reducción de otros productos disueltos en el agua de mar.

11. Es necesario diseñar y realizar experimentos cualitativos y cuantitativos.



4.2. Parte 3: Sistema de acumulación de hidrógeno

Esta sección trata del sistema diseñado para almacenar el hidrógeno producido mediante la electrólisis. Se presentaran varias soluciones.

La acumulación de hidrógeno es un de los mayores problemas tecnológicos y económicos actuales relacionados con su uso. Las soluciones presentadas en este proyecto tienen un coste económico reducido y son respetuosas con el medio ambiente.

4.2.1. Métodos de acumulación

Método 1: generación en las profundidades

A mayor profundidad en el agua mayor presión. El primer método consiste en generar el hidrógeno en el fondo marino y conducirlo hasta un depósito cerrado, figura 4.20.

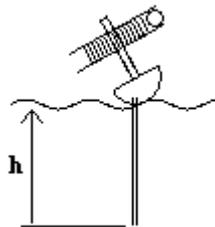


Fig. 4.20 Generación en las profundidades.
(Fuente: propia)

La presión depende de la densidad del medio y de la profundidad.

La presión existente a una profundidad h en agua de mar es:

$$P = \rho_{H_2O} \cdot g \cdot h \quad (\text{Ec. 4.3.1})$$

La idea es producir el hidrógeno en el fondo y conducirlo a un depósito dónde es almacenado a presión.



Llenando el depósito de agua inicialmente, el hidrógeno producido desplazará el agua, ya que la densidad del hidrógeno es menor, y se acumulará progresivamente a presión en el depósito.

El hidrógeno en estado gaseoso y a bajas presiones se comporta como un gas ideal. Entonces,

$$P.V = n.R.T \quad (\text{Ec. 4.3.2})$$

$$\frac{P}{n} = \frac{R.T}{V} \approx kte. \quad (\text{Ec. 4.3.3})$$

Un aumento en el número de moles presentes se traduce en un aumento de presión.

Es decir, a medida que se acumule hidrógeno aumentará la presión. Esta presión es mantenida por la presión ejercida por el agua de mar.

$$P_{abs} = P_{atm} + \rho \cdot g \cdot h_{gen} \quad (\text{Ec. 4.3.4})$$

Donde ρ es la densidad del agua de mar y h_{gen} la profundidad a la que se genera el Hidrógeno.

Entonces, la cantidad máxima de hidrógeno almacenable es:

$$n_{mx} = \frac{P_{max} \cdot V_{dep}}{R \cdot T} = \frac{(P_{atm} + \rho \cdot g \cdot h_{gen}) \cdot V_{dep}}{R \cdot T} \quad (\text{Ec. 4.3.5})$$

Para una profundidad de generación de 1 m y un depósito de 1000 litros, la cantidad máxima de hidrógeno almacenable a 25°C (298K) de temperatura es 44'99 moles. Equivalentes a 88'98 gramos si su peso molecular es 2 gramos/mol.

$$P_{abs} = P_{atm} + \rho \cdot g \cdot h = 1 \text{ atm} + 1027 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 1 \text{ m} \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} = 1.1 \text{ atm}$$

$$n_{mx} = \frac{\rho \cdot g \cdot h_{gen} \cdot V_{dep}}{R \cdot T} = \frac{\left(1 \text{ atm} + 1027 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 1 \text{ m} \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} \right) \cdot 1000 \text{ l}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 44.99 \text{ mol}$$

La cantidad almacenable es muy baja para poder considerarse su producción industrial. Podría producirse a mayor profundidad, mayor presión.



La temperatura crítica del hidrógeno es muy baja, 33 K (-240 °C). Por encima de ésta el gas no puede licuarse por compresión volumétrica. Es decir, el hidrógeno presenta un estado gaseoso en el rango de temperaturas presente en ambientes marinos (277 K- 303 K) y por tanto no puede licuarse por compresión volumétrica.

Por otro lado, a altas presiones la ecuación de los gases ideales no explica el comportamiento real del hidrógeno, tabla 1. Existen otras ecuaciones de estado de gases que modelan mejor su comportamiento a altas presiones como la ecuación de Van der Waals.

Presión (MPa)	Densidad real(Kg/m ³)	Densidad ideal(Kg/m ³)
0.1	0.083	0.083
13.9	10.58	11.42
25.0	17.81	20.54
34.0	23.43	27.93

Tabla 2. Densidad Hidrógeno a 293 K (Fuente: propia)

La densidad energética del hidrógeno por unidad de masa es:

$$\rho_m = 33^3 \frac{KWh}{Kg}$$

Entonces, la densidad energética por unidad de volumen es

$$\rho_m = \frac{\rho_v}{\rho} \rightarrow \rho_v = \rho \cdot \rho_m \quad (\text{Ec. 4.3.6})$$

La densidad energética por unidad de volumen de hidrógeno gaseoso a distintas presiones es:



Presión (MPa)	Densidad energética	
	Real(KWh/m ³)	Ideal(KWh /m ³)
0.1	2.76	2.76
13.9	352.31	380.27
25.0	593.07	683.98
34.0	780.22	930.07

Tabla 3. Densidad energética del Hidrógeno a 293 K. (Fuente:propia)

A 100 metros de profundidad en agua de mar hay 10'93 bares de presión absoluta. Si el gas se comportara como ideal su densidad volumétrica sería 8'98 Kg/m³ y la densidad energética por unidad de volumen 299'03 KWh/m³. A esta profundidad puede asumirse que el comportamiento ideal es semejante al comportamiento real.

Puesto que la embarcación debe estar fija al fondo, para que no vaya a la deriva, se aprovechará el sistema de fijación para soportar el conducto que comunica el depósito de acumulación con el punto de generación de hidrógeno.

Destáquese que este proyecto presenta un método de presurización de hidrógeno de coste reducido y limpio con el entorno.

La selección de la profundidad de electrólisis se efectúa a partir de la presión máxima almacenable por el depósito. La profundidad de generación de hidrógeno deberá ser ligeramente inferior a la profundidad donde la presión del agua de mar es equivalente a la presión máxima contenible. Se aplicará un factor de seguridad $\gamma_{seg} < 1$.

$$P = \rho_{H_2O} \cdot g \cdot h \rightarrow h = \gamma_{seg} \frac{P_{max}}{g \cdot h} \quad (\text{Ec. 4.3.7})$$



Método 2: compresión por inmersión

Este método es una variación del método anterior. También aprovecha la presión existente en el fondo para comprimir el hidrógeno generado. A diferencia del anterior, la solución consiste en generar el hidrógeno a nivel superficial y comprimirlo posteriormente en las profundidades marinas.

El hidrógeno se acumula en superficie en un depósito de volumen V variable tipo cilindro-émbolo. Inicialmente el depósito tiene un volumen V_{sup} . Una vez lleno éste de hidrógeno, se sumerge en el mar. A medida que aumenta la profundidad aumenta la presión y el volumen disminuye, si se considera la temperatura constante. Cuando el depósito alcanza un volumen V_{inf} se elimina la variabilidad del volumen, fijándose el volumen. Finalmente, se hace ascender el depósito a la superficie.

Una vez ascendido, se inyecta el hidrógeno comprimido a un depósito de acumulación o se cambia por otro depósito vacío.

Si el depósito se hunde por su propio peso y se utiliza la fuerza del mar para elevarlo del fondo, mediante un sistema de ascensión, la solución propuesta no tiene coste energético adicional.

De esta forma es posible comprimir el hidrógeno. Nuevamente se presenta un método de bajo coste de presurización de hidrógeno.

El sistema de elevación del depósito también puede alimentarse de energía fotovoltaica, eólica, etc. generada en la embarcación.

Método 3: electrólisis de agua presurizada

Evolución de los métodos anteriores.

Se obtiene una cantidad de agua del fondo del mar en un depósito de volumen constante. Se sube el depósito a la superficie y se electroliza el agua contenida en su interior.

La presión en el interior del depósito es igual a la presión del agua en el punto de extracción, si el depósito se comporta como una cámara de presión. El hidrógeno producido se obtiene presurizado en el interior del depósito.

Del mismo modo que la solución anterior, el depósito se hunde por su propio peso y es elevado mediante un sistema impulsado por la fuerza del mar o sistema auxiliar.



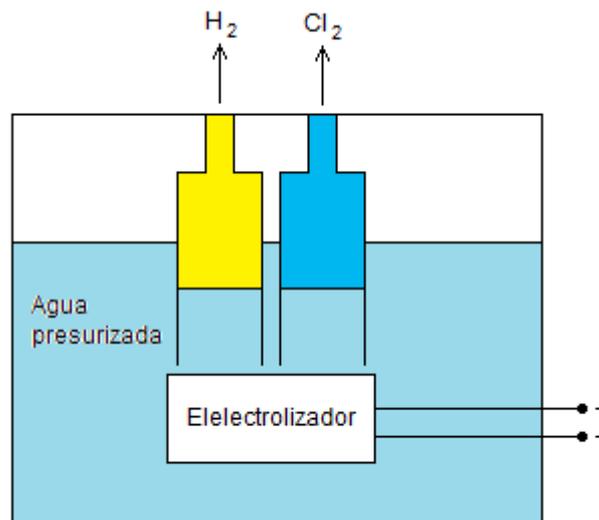


Fig. 4.21. Electrólisis de agua presurizada.
(Fuente: propia)

Afectado por condicionantes de la electrólisis como polarizaciones, pH, etc. debido al consumo de electrolito. No existe renovación continuada por lo que no podrá asumirse que la polarización por transferencia de masa es despreciable.

Otra vez se ha presentado una solución de almacenamiento de hidrógeno de bajo coste y respetuosa con el medio ambiente.

Método 4: compresión forzada o inyección

Avalado por el método OWC (oscilating water column)

Este método emplea un compresor impulsado por el oleaje. De esta forma el hidrógeno también puede generarse en superficie.

El hidrógeno en estado gaseoso es más compresible que el agua. Por tanto, si se comprime una columna de agua y gas hidrógeno la variación volumétrica del hidrógeno es mayor. El agua solo es transmisora de la presión a modo de émbolo y el hidrógeno se comprime.



Se empleará otra sustancia de menor densidad que el agua como émbolo. Esta sustancia debe tener un comportamiento pasivo frente al hidrógeno y menor índice de compresibilidad que éste.

La idea es inyectar el hidrógeno al depósito de acumulación, figura 4.22.

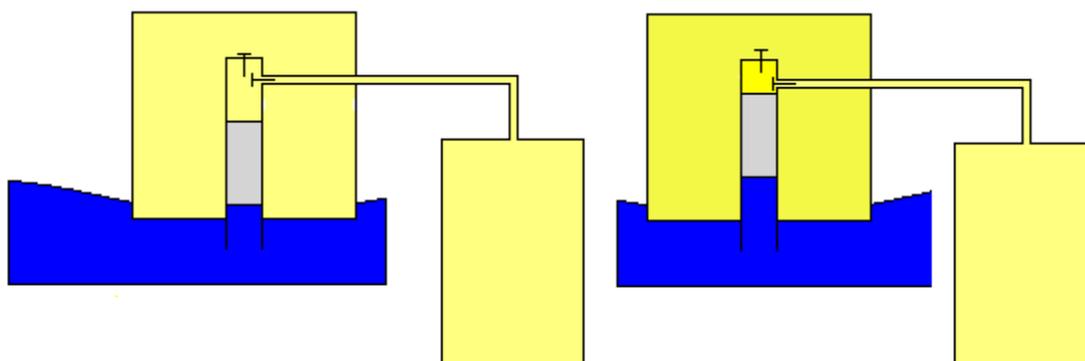


Fig. 4.22. Inyección o compresión forzada.

(Fuente: propia)

Actualmente se emplea una técnica similar para mover una hélice y obtener energía eléctrica de las olas del mar. Las olas impulsan cierta cantidad de aire para mover una hélice y producir electricidad (Tecnología OWC).

Sólo bastará colocar una válvula antirretorno tarada a la presión deseada para acumular el hidrógeno producido en el depósito.

También puede comprimirse mediante un compresor mecánico impulsado por un elemento móvil de la embarcación, el movimiento de un péndulo combinado con una leva por ejemplo.

Nótese, que nuevamente se presenta un método de presurización de hidrógeno sin coste energético adicional y limpio con el medio ambiente.

Además se intuye una evolución de la máquina. Podría comprimirse aire mediante este método para mover una turbina y generar energía mecánica auxiliar. Es decir, incorporarse un sistema OWC. Esto se deja para trabajos futuros.

Una variante de este método es emplear un compresor impulsado por un motor eléctrico alimentado con energía fotovoltaica, eólica, etc. generada en la embarcación.



Trabajo necesario para comprimir un gas de Van der Waals:

$$W = n \cdot R \cdot T \ln \frac{(V_f - nb)}{(V_i - nb)} + n^2 \cdot a \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) \quad (\text{Ec. 4.3.8})$$

Si el hidrógeno se comportara como un gas ideal, $a=b=0$, el trabajo necesario para reducir el volumen a la mitad es constante.

En cambio un gas de Van der Waals necesita cada vez más trabajo para reducir sucesivamente a la mitad su volumen.

Es decir, mientras el hidrógeno se comporte como un gas ideal el trabajo realizado es acumulativo. Después el trabajo necesario se incrementa sucesivamente.

$$V_f = \frac{V_i}{2} \quad (\text{Ec. 4.3.9})$$

$$W = n \cdot R \cdot T \ln \frac{(V_i - 2nb)}{2(V_i - nb)} + n^2 \cdot a \cdot \left(\frac{1}{V_i} \right) \quad (\text{Ec. 4.3.10})$$

$$W = n \cdot R \cdot T \ln(V_i - 2nb) - n \cdot R \cdot T \ln(V_i - nb) - n \cdot R \cdot T \ln 2 + n^2 \cdot a \cdot \left(\frac{1}{V_i} \right) \quad (\text{Ec. 4.3.11})$$

Además, la compresión del doble de moles implica más del doble de energía necesaria a diferencia del comportamiento ideal en que la relación es proporcional.

Método 5: licuación

Este método enfoca el problema desde otro punto de vista. Consiste en licuar el hidrógeno, a diferencia de las soluciones anteriores que comprimen el gas.

El método trata de enfriar el hidrógeno mediante una máquina de frío impulsada por la energía marina. Por compresión y expansión progresiva de un gas, a partir de la energía del oleaje, y considerando como focos caliente y frío el gas y el hidrógeno se puede licuar el hidrógeno generado.

El Hidrógeno solo puede licuarse a temperaturas inferiores a la crítica, 33'2 K. Por tanto es necesario disminuir la temperatura por debajo de este valor. La baja temperatura para mantener el estado líquido hace que sean necesarios aislamientos térmicos para reducir las pérdidas de frío.



Generalmente se emplean materiales aislantes, depósitos de doble capa con vacío intermedio, con aislante intermedio u otro líquido a baja temperatura a modo de escudo térmico [59].

Las posibles pérdidas de frío aumentan la temperatura del hidrógeno licuado mientras la temperatura sea inferior a la temperatura de ebullición o evaporación. Una vez alcanzada la temperatura de ebullición las pérdidas de frío se traducen en un cambio de estado de líquido a gas a temperatura constante, a la temperatura de ebullición.

La fracción evaporada puede acumularse en un depósito auxiliar. Sin embargo, si la evaporación es continuada el depósito puede llenarse por completo. Para evitar la rotura del depósito, el hidrógeno contenido debe liberarse al exterior. Otra alternativa es volver a licuar el hidrógeno evaporado y reinyectarlo al depósito principal.

Para evitar las pérdidas de hidrógeno por evaporación durante el almacenamiento de hidrógeno licuado la temperatura deberá ser inferior a la temperatura de evaporación. A 1 atmósfera de presión la temperatura de ebullición del hidrógeno es 20 K.

La presión máxima requerida para mantener el hidrógeno en estado líquido es 13 bares, su presión crítica a su temperatura crítica, 33,2 K.

Una ventaja de la licuación frente a la compresión es que la densidad del hidrógeno en estado líquido es mucho mayor que en estado gaseoso. Tampoco son necesarias altas presiones, como en la compresión volumétrica, por lo que los requerimientos mecánicos del depósito de acumulación son menores para la misma cantidad másica de hidrógeno.

Por contra, la disminución de las pérdidas caloríficas supone un grave inconveniente y reto tecnológico. Además, a bajas temperaturas las propiedades de los materiales constructivos convencionales pueden deteriorarse por lo que son necesarios materiales especiales que operen a bajas temperaturas.

También puede utilizarse energía fotovoltaica, eólica, etc. generada en la embarcación para aportar la energía necesaria al sistema de refrigeración para la licuación del hidrógeno producido.

Calor por unidad de masa, Q_e , para reducir la temperatura del hidrógeno de T_i hasta T_f a presión constante es:

$$Q_e = C_v(T_i - T_e) + L_e + C_l(T_e - T_f) \quad (\text{Ec. 4.3.12})$$

Las pérdidas de calor o frío se producen por conducción, convección y radiación.



Dado que la radiación depende de la potencia a la cuarta de la temperatura, el término correspondiente a la radiación puede ser considerable a bajas temperaturas en ausencia de aislamiento térmico del exterior.

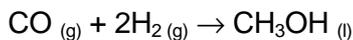
Entonces, el frío total que debe aportar el sistema refrigerante es:

$$Q_{Tot} = Q_e + Q_{pér} \quad (\text{Ec. 4.3.13})$$

La ciencia de la transferencia de calor permite modelar las pérdidas de frío de manera que podría estudiarse el comportamiento térmico del sistema. Esto se deja para trabajos futuros.

Método 7: recombinación química

Una desventaja del hidrógeno es su baja densidad de energía por unidad de volumen. Actualmente, para evitar este problema se recurre a la combinación química del hidrógeno para producir metanol u otros hidrocarburos e hidruros. La densidad energética por unidad de volumen del metanol es superior a la del hidrógeno. El metanol es utilizado como combustible.



Propiedades del metanol: [65,66]

- Peso molecular: 32'04 gramos/mol
- Presión crítica: 78'7 bar
- Temperatura crítica: 513 K (240 °C)
- Densidad energética por unidad de masa: 5'47 kWh/kg
- Densidad energética por unidad de volumen: 4'44 kWh/litro.

Nótese que en el rango de temperaturas presente en ambientes marinos el metanol puede licuar por compresión volumétrica ya que su temperatura crítica es más elevada. La presión de saturación del metanol a 20 °C (273 K) es 34'6 bar.

Un inconveniente de este método es que necesita un reactivo para funcionar: monóxido de carbono. Es decir, en el momento que se termine éste se interrumpe la acumulación de



hidrógeno. Además requiere una logística de suministración de monóxido de carbono que repercute negativamente sobre el coste económico de la transformación energética.

Lo mismo ocurrirá si se emplea otra sustancia parecida para formar otro hidruro, también se repercutirá en el coste económico y representará un limitante de producción.

Una alternativa es producir amoníaco.



Propiedades del Amoníaco: [67]

- Peso molecular: 17'03 gramos/mol
- Presión crítica: 112'8 bar
- Temperatura crítica: 405'5 K (240 °C)

Una ventaja de esta solución respecto a la producción de metanol es que el aire está compuesto por un 78'08 % de nitrógeno. Es decir, el nitrógeno podría ser obtenido de una fuente gratuita.

Por el contrario, el amoniaco es muy nocivo para la salud y deberían extremarse las medidas de seguridad y prevención. Aumentan los requerimientos de seguridad de los equipos y demás infraestructura.

4.2.2. Conclusiones

1. Se puede utilizar la energía del oleaje y presión existente en el fondo del mar para almacenar el hidrógeno.
2. Puede utilizarse la energía del oleaje, solar, eólica para alimentar un compresor convencional, sistema de elevación, etc.
3. Las soluciones de almacenamiento propuestas son respetuosas con el medio ambiente.
4. Los costes de almacenamiento son reducidos. Aumenta la rentabilidad y competitividad del hidrógeno producido.
5. Da solución a uno de los límites económicos actuales relacionados con las tecnologías basadas en el hidrógeno: el almacenaje para su transporte y consumo.



4.3. Parte 4: Sistema de control y supervisión

Todo sistema necesita ser supervisado para garantizar su buen funcionamiento, de modo que no pueda suponer un riesgo para la seguridad de las personas, bienes materiales ni medio ambiente.

Además, debido a que las condiciones de entorno o trabajo son dinámicas (el viento, oleaje, etc. varían con el tiempo) los parámetros característicos del ingenio también deberían serlo, a fin de optimizar la transformación energética. Se diseñará un sistema de control para modificar los parámetros característicos de la transformación energética dependiendo de las condiciones de trabajo.

Los sistemas a supervisar y controlar son cuatro:

1. movimiento de la embarcación
2. transformación electromecánica
3. transformación electrolítica
4. sistema de acumulación

4.3.1. Sistema de supervisión

Cualquier artefacto construido tiene un nivel de saturación, es decir, unas condiciones límite por encima de las cuales no puede garantizar sus funciones, e incluso, puede suponer un riesgo para las personas y bienes materiales.

Necesidad del sistema de supervisión

Variables como la carga eléctrica suministrada, presión y cantidad de hidrógeno en el depósito, concentraciones de otros productos electrolíticos, pH, temperatura, etc. afectan y limitan la transformación energética. Éstas deberán ser medidas para conocer el estado instantáneo del sistema y actuar en consecuencia.

Tampoco puede olvidarse la seguridad de la instalación; fugas de hidrógeno u otros productos, deterioros por corrosión, peligrosidad de los productos, inclemencias del tiempo, etc. son algunos riesgos existentes durante la vida del ingenio.



La seguridad debe asegurarse para las personas, bienes materiales y medio ambiente. Para ello, la instalación debe disponer de medidores, alarmas y sistemas de contención para reducir y controlar los riegos y consecuencias de posibles fallos.

Objetivo del sistema de supervisión

Monitorizar las variables de estado del sistema y gestión de la producción de energía eléctrica, hidrógeno y otros productos derivados de la electrólisis. Identificar nuevas variables.

Vigilancia de niveles de peligrosidad definidos. Interrumpir la transformación energética en caso necesario. Activar sistemas de contención y aviso de peligro. Diseñar protocolos de mantenimiento y actuación en caso de fallos.

Variables a supervisar

Variables que afectan a la producción:

- Temperatura, presión, pH, otras concentraciones, intensidad y voltaje eléctrico, cantidad de productos generados.

Variables que afectan a la seguridad:

- Fugas de hidrógeno u otros productos, efectos de la corrosión sobre la construcción, reacciones químicas secundarias, inclemencias del tiempo.

Sensores y reguladores previstos

A fin de monitorizar variables de estado, se prevé montar los siguientes sensores en el ingenio:

- barómetros para medir la presión absoluta y presiones de los depósitos de acumulación.
- termómetros para medir la temperatura ambiente y las interiores de los depósitos.
- amperímetro y voltímetro



- indicadores de concentración: pH y otros.
- detectores de fugas de hidrógeno, cloro y otros derivados.

Los reguladores y sistemas de emergencia utilizados serán:

- Válvulas de cierre
- interruptores eléctricos
- reguladores químicos de pH y otras concentraciones
- protectores contra la corrosión
- alarmas, sirenas y bocinas.

4.3.2. Sistema de control

El conocimiento del comportamiento físico-químico del sistema permite establecer un modelo matemático. Actuando sobre algunas variables se podrá ajustar el sistema para conseguir una producción más eficiente de energía eléctrica, hidrógeno y otros productos derivados de la electrólisis en función de las condiciones reales de trabajo.

El sistema de control estará dividido en dos partes. La primera controla la producción de energía eléctrica a partir del oleaje, mientras que la segunda controla la producción y acumulación de hidrógeno y otros derivados de la electrólisis del agua de mar.

El problema del control es que hay que conocer el sistema y las variables que actúan sobre éste o al menos estimarlo con el fin de modelar un comportamiento matemático del sistema.

Necesidad del sistema de control

Las condiciones de oleaje y viento son continuamente variables. Si el sistema característico del comportamiento dinámico de la embarcación, su modelo, es invariante únicamente existirá un conjunto de condiciones externas de modo que el movimiento resultante de la embarcación sea el deseado. En cambio, si el sistema es de parámetros variables el conjunto de condiciones externas adecuadas se amplía.



El proceso electrolítico depende de distintas variables como la presión, concentraciones de reactivos, temperatura, intensidad y voltaje eléctricos, polarizaciones, etc. Actuando sobre estas variables se podrá controlar el proceso electrolítico.

Objetivo del sistema de control

Conseguir el máximo rendimiento en cada etapa del proceso de transformación energética.

Obtener la máxima producción de electricidad a partir del oleaje y de hidrógeno y otros productos por electrólisis. Controlar los sistemas auxiliares, en caso que sean utilizados.

Descripción del sistema de control

Las fuerzas que actúan sobre la embarcación son oscilantes. Se pretende variar los parámetros del modelo de la embarcación de modo que el movimiento de la embarcación entre en resonancia con alguna o varias de las fuerzas exteriores implicadas. A priori, esta fuerza será la fuerza del oleaje. De este modo se conseguirá un movimiento sostenido y aumentar la producción de electricidad y potencia eléctrica.

La producción de hidrógeno y otros derivados electrolíticos se fundamenta en la cantidad de carga eléctrica suministrada. El sistema de control debe garantizar la máxima producción de hidrógeno y otros productos, ya sea por aumento de intensidad eléctrica como por reducción de fenómenos polarizantes o la variación de las condiciones de electrólisis (presión, temperatura, pH, etc.).

Los sistemas auxiliares previstos, por ejemplo el sistema de adaptación de tensión del electrolizador, sistemas de elevación de depósitos, compresión, generación eléctrica auxiliar (solar y eólica), mantenimiento de frío, etc. dispondrán de sistemas de control propios, diseñados a medida, que garanticen su funcionamiento.

Variables internas de control

Control de la producción de electricidad

La fuerza ejercida por el mar sobre la embarcación es oscilante. En función de la frecuencia de la fuerza existirá un juego de parámetros del modelo de la embarcación tal que el movimiento dinámico oscilante de la embarcación entre en resonancia con dicha fuerza.



El modelo matemático del comportamiento dinámico de la embarcación depende de variables totalmente incontrolables y desconocidas como son la fuerza del mar y el viento. Se tienen pocas variables con las que actuar sobre el sistema:

1. Inercia del conjunto
2. Línea de flotabilidad
3. Rango de posición del imán y péndulo (amplitud de oscilación).

Dejado para trabajos futuros:

1. Estudiar posible oscilación resonante variando el centro de gravedad del mecanismo.
2. Estudiar posible oscilación resonante variando la línea de flotabilidad.
3. Estudiar posible oscilación resonante variando el rango/amplitud máxima de posición del imán, péndulo.

Control del proceso electrolítico

El proceso electrolítico puede realizarse a distintos voltajes, presiones, pH, etc.

Las moléculas de una sustancia se comportan como una serie de núcleos más o menos enlazados los unos a los otros. En estado líquido las fuerzas no son suficientes para que las moléculas se liberen totalmente ni queden fijas en el espacio, tiene cierto grado de libertad y restricción de movimiento. Los fluidos presentan un comportamiento elástico.

El choque entre dos moléculas puede producir la rotura de los enlaces, si tiene la energía suficiente. En caso contrario, el choque disminuye la energía necesaria exterior para romper los enlaces.

El origen del movimiento de las moléculas puede ser por agitación exterior o por agitación interior.

La agitación interior se produce a nivel molecular a medida que ocurre la electrólisis. Durante el proceso electrolítico se rompen moléculas de agua y consumen iones y cationes para generar otras moléculas.

Las moléculas de hidrógeno, cloro, agua, ión cloruro, etc. tienen volúmenes diferentes debido a que el tamaño de los átomos es distintos, por ejemplo, cambian las distancias



interatómicas. Es decir, a nivel molecular, el consumo y generación de moléculas produce movimientos moleculares locales debido a las variaciones de volumen ocurridas.

Conseguir la rotura de las moléculas únicamente por choque molecular no es una técnica conocida por el autor pero se intuyen dos variantes: métodos mecánicos (ultrasonidos, ondas electromagnéticas, calor, etc.) y métodos electrolíticos (tensión variable).

Dependiendo de la frecuencia de la tensión aplicada, puede hacerse que el movimiento de las moléculas entre en resonancia con el movimiento de las moléculas consumidas y generadas durante la electrólisis. De este modo la cantidad de energía eléctrica necesaria para realizar la electrólisis de agua de mar se reduce. El choque entre moléculas aporta cierta cantidad de energía.

Dejado para trabajos futuros:

1. Estudio de fenómenos resonantes en la electrólisis del agua de mar a tensión variable.
2. Estudio del comportamiento de la electrólisis del agua de mar a pH, presión, etc. variable.
3. Electrólisis del agua de mar combinada con agitación molecular por ultrasonidos.

4.3.3. Ingenio libre de control o autótrofo

En ausencia de modificación de los parámetros internos, el sistema evoluciona de manera única. Es decir, la dinámica del sistema únicamente se ve afectada por las condiciones de entorno.

El oleaje y viento son fuerzas que pueden considerarse de duración infinita y variables. Es decir, siempre existirá transferencia de energía mecánica a la embarcación mientras ésta siga flotando. Entonces, si las demás etapas de la transformación energética se desarrollan de manera espontánea el hidrógeno se produce continuamente y de forma natural. Los fenómenos mecánicos, electromagnéticos, electrolíticos, físicos de compresión, etc. implicados en la transformación energética posterior ocurren espontáneamente, son naturales.

Si los rendimientos energéticos de las etapas implicadas son altos, en especial la etapa de absorción de energía undimotriz, el rendimiento total será elevado. Es decir, de manera natural el ingenio será capaz de capturar cantidades aceptables de energía del oleaje en forma de hidrógeno.



De este modo puede lograrse una transformación pasiva o autótrofa de energía. Es decir, el sistema funciona a rendimiento suficientemente aceptable sin aporte adicional de esfuerzo de control. El rendimiento energético de cada etapa es el auténtico limitante del sistema pasivo o autotrofo propuesto.

El sistema autótrofo debe particularizarse teniendo en cuenta las condiciones de trabajo o externas. En caso que las condiciones sean invariables, el sistema tiene un juego de parámetros óptimo. En caso contrario, debe tomarse las condiciones de trabajo de mayor frecuencia.

Como resultado, es posible desarrollar una variante del ingenio que no necesita estar controlada para mantener su funcionamiento. Es decir, su funcionamiento se rige por fenómenos físico-químicos naturales.



4.4. Experimentación preliminar

Se han llevado a cabo distintas pruebas preliminares para validar las hipótesis realizadas. Las pruebas se agrupan en dos categorías:

1. Transformación de energía mecánica.
2. Transformación electrolítica

4.4.1. Descripción de los experimentos

Transformación de energía mecánica:

El experimento ha consistido en observar la frecuencia y amplitud de toque de una campana sujeta a una embarcación que flota en el agua.

Las condiciones de oleaje son: nulas (realizado en piscina), bajo y moderado (realizado en la mar, cerca de la costa). La campana se colocará a varias longitudes o alturas.

Pruebas de electrolisis del agua de mar:

Electrolisis del agua de mar. Se probarán distintos electrodos: hierro, cobre, plomo, estaño y grafito.

Como fuente de tensión, se utiliza un adaptador de tensión de un teléfono móvil para alimentar el sistema electrolítico.

Características de adaptador: tensión de salida (6V) y corriente máxima 500 mA.

El electrolizador esta formado por un vaso de plástico de 200 ml, dos electrodos, una fuente de tensión y cable eléctrico. Se llena el vaso con agua de mar. Se introducen los electrodos directamente en el vaso de manera que no se toquen. Se conectan los electrodos a los terminales de la fuente de tensión a través de los cables eléctricos.

Se utilizan resistencias conectadas en serie para regular la tensión de electrolisis entre 0 y 6 Voltios.



Se dispone de un voltímetro para medir la tensión entre los electrodos del electrolizador.

Se ha utilizado agua de la mar Mediterráneo extraída de la playa del Port Bo, Calella de Palafrugell.

El objetivo del experimento es describir los productos obtenidos y calidad del fenómeno electrolítico a medida que varía la tensión.

4.4.2. Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos son de carácter cualitativo.

Experimento 1: Transformación de energía mecánica

En aguas calmadas y en ausencia de viento la campana no sonó. Únicamente se consiguió este resultado dentro de una piscina.

En cualquier caso de oleaje, en la mar, la campana toco alguna vez. A mayor altura de oleaje más fuerza sonora. A mayor frecuencia de ola mayor frecuencia sonora de la campana. A mayor peso del yugo de la campana mayor fuerza sonora.

Se observo que la variación de posición de la campana, la altura dónde se coloca, afecta a la frecuencia de toque de la campana para unas condiciones de oleaje dadas.

Experimento 2: Pruebas de electrolisis del agua de mar

Los resultados obtenidos son cualitativos.

Se observo la existencia de la tensión mínima de electrolisis. Por debajo de esa tensión no se producía el fenómeno de la electrolisis. La tensión mínima depende de la naturaleza de los electrodos. Fueron necesarios de 0'5 a 2'5 Voltios de tensión dependiendo de la naturaleza de los electrodos para apreciar desprendimiento de gases en los electrodos.



Ánodo	Cátodo	Observaciones
Grafito	Grafito	Hidrógeno en el cátodo y cloro en el ánodo. Deterioro físico del ánodo.
Hierro	Grafito	Hidrógeno en el cátodo y deterioro químico del ánodo. Formación de herrumbre.
Grafito	Hierro	Hidrógeno en el cátodo y cloro en el ánodo. Deterioro físico del ánodo.
Hierro	Hierro	Hidrógeno en el cátodo y deterioro químico del ánodo. Formación de herrumbre.

Tabla 4. Resultados cualitativos de electrólisis del agua de mar según la naturaleza de los electrodos.

Se obtuvieron resultados iguales con ánodos de plomo, cobre y estaño, a lo que se refiere a la degradación del ánodo y a la no producción de cloro. También precipitaron hidróxidos de plomo, cobre y estaño. Estos hidróxidos se originan por hidrolización de los óxidos respectivos.

Las reacciones posteriores de hidrolización son indicativas de la actividad química secundaria de los productos de la electrólisis.

A tensiones superiores a 4 Voltios también se desprendió oxígeno en el ánodo en todos los casos. Se observó por aumento de una llama cerca de la zona dónde se liberaban los gases generados en el ánodo.



En todos los casos, el aumento de tensión se tradujo en un aumento de la velocidad de producción de gases y degradación.

Se observó que la disminución del área de los electrodos reduce la velocidad de electrólisis. La prueba se realizó retirando progresivamente los electrodos del vaso.

Se realizó una prueba de acumulación. Se colocó un tubo de ensayo invertido, parcialmente lleno de agua, sobre las columnas de burbujas producidas. La acumulación de gases produjo el descenso del nivel de agua dentro de los tubos. Es decir, los gases desplazaron el agua. El resultado es satisfactorio.

Se observó que a medida que transcurría el fenómeno electrolítico a tensión constante la velocidad de electrólisis disminuía. Esto es indicativo de la aparición de fenómenos polarizantes. Se comparó con la electrólisis en un recipiente de 25 litros de volumen. Se observó que la velocidad de electrolisis varió en menor medida respecto a la velocidad obtenida en el vaso de 200 ml.



4.5. Diseño del prototipo experimental

A continuación se presenta el diseño del prototipo que se utilizará posteriormente como banco de pruebas. Actualmente, el prototipo se halla en la etapa de construcción.

El primer prototipo propuesto aplica la solución del movimiento pendular para lograr la transformación electromecánica, por su sencillez y robustez.

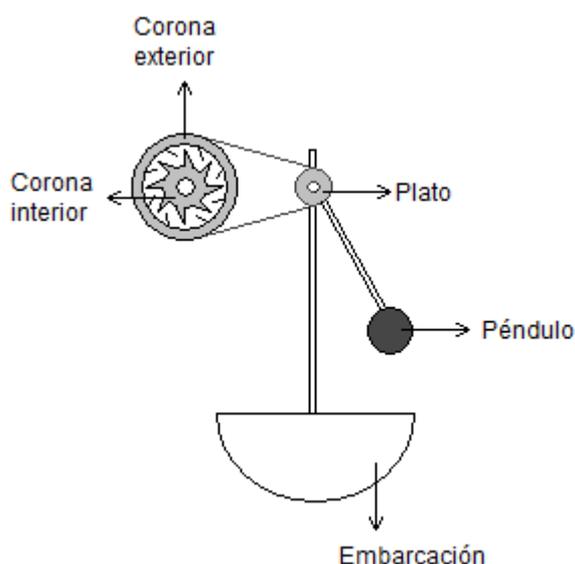


Fig. 4.23. Conversión electromecánica.

(Fuente: propia)

Como estructura flotante se utiliza una embarcación normal, figura 4.23. El ingenio ha sido diseñado para que pueda montarse fácilmente sobre cualquier estructura flotante.

El péndulo está unido a un plato acoplado mecánicamente a la corona exterior de un embrague de rueda libre. Este tipo de embrague solo transmite movimiento a la corona interior cuando la corona exterior gira hacia un único sentido. Hacia el otro no hay acople mecánico entre las dos coronas por lo que ruedan libremente (deslizan). (Nota: El giro libre no es auténtico, hay pérdida de energía por fricción y otras pérdidas mecánicas).



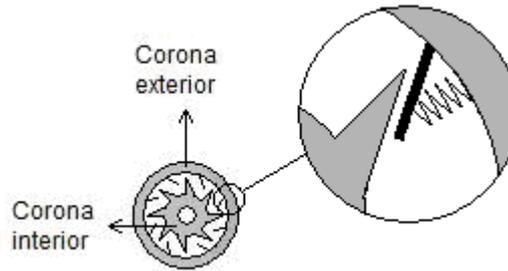


Fig. 4.24. Esquema de funcionamiento de un embrague rueda libre. (Fuente: propia)

Dado que el embrague solo transmite movimiento en un sentido, se obtiene movimiento circular de sentido único de la corona interior, a partir del movimiento alternativo de la corona exterior, figura 4.24.

Se utiliza una transmisión mecánica de tipo cadena para transmitir el movimiento de la corona interior del embrague a un volante de inercia acoplado a un generador eléctrico. También se emplea una caja de cambio de velocidad para conseguir velocidades elevadas de giro del motor.

Se aprovecha una bicicleta en desuso para construir el mecanismo de transformación electromecánica. Los pedales y plato de la bicicleta hacen el papel de péndulo y plato. El piñón de la rueda trasera es la corona exterior del embrague de rueda libre. La propia rueda, el neumático, es fija a la corona interior del embrague. Es decir, el movimiento de la rueda trasera corresponde al movimiento de un embrague de rueda libre.

El prototipo propuesto utiliza un motor de alterno asíncrono para generar la electricidad necesaria para la electrólisis del agua de mar. Por tanto, es necesario disponer de un rectificador de tensión. Se utilizar un rectificador de onda completa.

Para disminuir las pérdidas por efecto Joule, la tensión del motor se elevará para su distribución y reducirá posteriormente mediante transformadores de tensión alterna. El rectificador se colocará lo más cerca posible del electrolizador.

A fin de garantizar la tensión eléctrica mínima para que ocurra la electrólisis, se dispondrá de un diodo cuya tensión de corte sea superior a 3 V. El diodo se colocará entre el rectificador y el electrolizador.



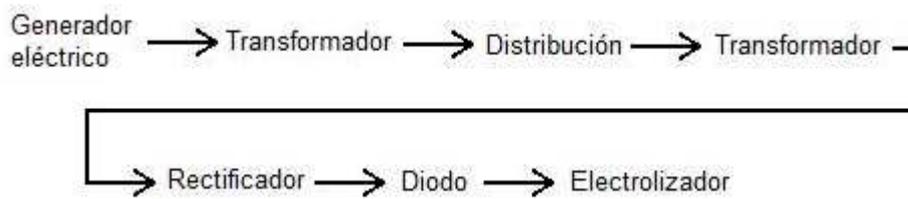


Fig. 4.25_Esquema transformación y distribución eléctrica.
(Fuente: propia)

Los electrodos se sumergirán directamente en el agua. El electrolizador propuesto puede verse en la figura 4.26.

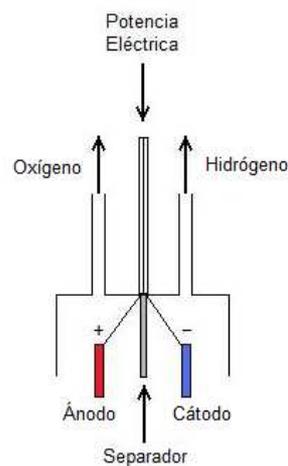


Fig. 4.26_Electrolizador. (Fuente: propia)

Se utiliza una caja de plástico reutilizada y conductos de material plástico para construir el electrolizador. Los agujeros realizados en la caja para los conductos de productos y la alimentación eléctrica se sellan con silicona.

Se seleccionará un electrodo inerte para el ánodo de manera que favorezca la oxidación del agua. Es decir, que presente alto sobrepotencial a la formación de cloro. De este modo se reduce el nivel de riesgo del ingenio ya que no se producirá cloro ni hidróxido de sodio. Inicialmente, únicamente se almacenará el hidrógeno. El oxígeno será liberado a la



atmósfera. El extremo del conducto de oxígeno estará abierto. La naturaleza química del ánodo descrito aún está por determinar. Una alternativa es diseñar un electrolizador tipo PEM de modo que la membrana solo sea permeable a los cationes H^+ .

Se elige el método 1 de presurización por su sencillez y facilidad. Como depósito de acumulación se emplea una bombona de butano convencional. La bombona se colocará en la propia embarcación. La profundidad de generación será inferior a la profundidad equivalente de presión máxima del depósito.

El elemento de anclaje de la embarcación, cabo del ancla, se utiliza para soportar el conducto que comunica el electrolizador y el depósito de acumulación de hidrógeno.

El ingenio será de control libre. Es decir, su funcionamiento será de tipo pasivo o no controlado. Las variables a supervisar son la presión de acumulación y corriente de saturación del electrolizador. Se protegerán todos los elementos necesarios mediante pintado anticorrosivo. Se emplearán elementos de sacrificio para concentrar la corrosión (proteger bombona de butano).

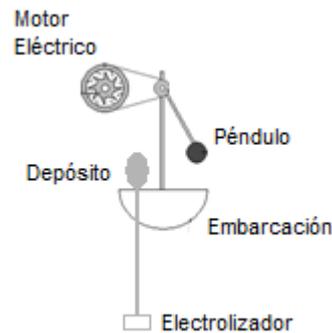


Fig. 4.27. Prototipo diseñado. (Fuente: propia)

Mejoras propuestas

- Utilizar materiales hidrófobos para aislar los cables de alimentación eléctrica del agua marina.
- Diseñar un electrolizador móvil de modo que los electrodos se encuentren a distancia constante de la interfase agua-hidrógeno.



5. Riesgos del proyecto

Toda actividad conlleva riesgos asociados. Es necesario realizar un estudio de los riesgos posibles del proyecto. La finalidad es doble: primero, identificar los riesgos de mayor probabilidad y, segundo, diseñar sistemas de extinción y contención de fallos.

5.1. Identificación de los riesgos del proyecto

- **Riesgo de diseño:** selección de materiales (durabilidad), condiciones de trabajo, capacidad energética (saturación, rentabilidad), normativa vigente.
- **Riesgo de implantación:** construcción e instalación del ingenio y accesorios (sistema de descarga de productos y equipos auxiliares de potencia), consumo energético durante la implantación.
- **Riesgo de explotación:** deterioro por corrosión en ambientes marinos, fugas, pérdida embarcación (deriva), hundimiento, peligrosidad del hidrógeno y otros, almacenaje de productos, inclemencias del tiempo,
- **Riesgo durante el transporte:** fugas, hundimiento, peligrosidad del hidrógeno y otros productos.

5.2. Análisis de riesgos

- **Selección de materiales:** los materiales constructivos del ingenio requieren propiedades específicas en cada caso. La embarcación está sometida a la corrosión en ambientes marinos, los depósitos de acumulación trabajan a altas presión o bajas temperaturas, los electrodos del electrolizador sufren fenómenos de corrosión, etc.
- **Condiciones de trabajo:** las condiciones climatológicas adversas y de trabajo suponen un peligro. Definir las condiciones críticas y nominales.
- **Capacidad energética:** Sobredimensionado (rentabilidad inferior), Infradimensionado (saturación).



- **Normativa vigente:** existe una normativa de almacenamiento y manipulación de productos peligrosos. La mayoría de productos producidos mediante el ingenio propuesto se clasifican como productos peligrosos, y por tanto debe conocerse y cumplirse la normativa específica de cada uno de ellos. El cambio de normativa es uno de los mayores riesgos de proyecto, si no se ha sido prevista con antelación.
- **Construcción e instalación:** fallos y accidentes durante la fabricación y montaje de componentes.
- **Energía de fabricación:** subestimación de la energía necesaria para fabricar e instalar el ingenio. Afecta a la rentabilidad.
- **Deterioro por corrosión:** mantenimiento incorrecto.
- **Fugas:** escape de algún producto. Si el producto es nocivo y gaseoso produce una nube tóxica. Si es inflamable puede provocar una explosión. Si el producto es líquido o sólido se esparcirá por el agua. Las fugas pueden ir asociadas con reacciones químicas posteriores que pueden amplificarlas. El producto escapado también puede reaccionar químicamente con otras sustancias y agravar las consecuencias de la fuga.
- **Descarga de productos e intercambio de depósitos:** Las operaciones de descarga y recogida de productos fabricados son actividades peligrosas debido a la peligrosidad de los productos manipulados.
- **Rotura del amarre de la embarcación:** La embarcación flota sin control a la deriva. Supone un peligro para la navegación de otras embarcaciones.
- **Hundimiento de la embarcación o elemento auxiliar:** Hundimiento por rotura del casco de la embarcación, ya sea por colisión, corrosión prolongada o por inclemencias del tiempo. Hundimiento de algún elemento auxiliar como los depósitos de acumulación de productos y el sistema de transporte.
- **Naturaleza de los productos:** la peligrosidad de los productos depende de su naturaleza química. Es necesario identificar todos los elementos producidos y el estado en que se producen y almacenan. Estos productos son: hidrógeno, cloro, hidróxido de sodio, óxidos e hidróxidos del material del ánodo e hidruros metálicos de almacenamiento, entre varios posibles. En los Anexos se muestran los efectos del hidrógeno, cloro, hidróxido de sodio y oxígeno sobre la salud y medioambiente. Además, también debe conocerse la normativa vigente respecto al almacenamiento y manipulación de estos productos.



5.3. Sistemas de extinción y contención de fallos

- **Mejoras de diseño:** elementos de sacrificio (concentrar corrosión), pinturas especiales y otros recubrimientos (dificultar corrosión), duplicidad de elementos (sistema de amarre doble), depósitos de acumulación compartimentados, sistema de reflote en caso de hundimiento, factores de seguridad.
- **Fugas:** cierre compartimentos afectados y quema de hidrogeno fugado.
- **Protocolos de mantenimiento:** control de la corrosión estructural. En el Anexo C se describe el fenómeno de la corrosión y las soluciones actuales para combatirla.
- **Protocolos de descarga:** definir métodos seguros de descarga y manipulación de productos.
- **Protocolos de transporte:** métodos de manipulación y transporte de productos.
- **Aviso de fallos:** fugas nocivas producidas, situación a la deriva y hundimiento.

5.4. Coste económico de los riesgos del proyecto

A mayor existencia y probabilidad de riesgos mayor coste económico del control de riesgos. Además, en caso de fallo, la autoridad competente investigará la responsabilidad civil y penal pudiendo acarrear condenas penales, indemnizaciones, etc.

El estudio económico del proyecto debe contener una parte de costes económicos ocasionados por fallos del ingenio (fugas, accidente mortal, colisión con otra embarcación, accidentes ecológicos, etc.). Deberá estimarse el coste de los sistemas de extinción y contención asociados, así como el posible coste de la sanción impuesta según la legislación vigente.

Los costes del control de riesgos se engloban en los costes de fabricación y de explotación. Por ejemplo, serán necesarios materiales con mayores prestaciones y la duplicidad de elementos. Esto afecta al coste de fabricación. También debería contratarse un seguro de responsabilidad civil para cubrir los posibles accidentes. Esto influye sobre el coste de explotación.



6. Impacto Ambiental

Las energías llamadas renovables no son de contaminación cero. Pensar lo contrario es un grave error de concepto. A continuación se analiza el impacto ambiental del ingenio propuesto.

Cualquier sistema actual productor de energía renovable ha consumido y consume energía de origen no renovable. Por tanto, debe considerarse un periodo de retorno energético.

Por ejemplo, un molino de viento ha tenido que ser diseñado, construido, transportado, instalado, etc. Todo ello ha consumido una cantidad importante de energía que ha tenido que ser aportada. Además, el molino ha de mantenerse: sustituir piezas desgastadas, inclemencias del tiempo, etc. Por último, el sistema deberá ser retirado de su funcionamiento en algún momento por lo que también hay que contar con la energía necesaria para su desmantelamiento.

El periodo de retorno energético consta de dos factores: fijo y variable. El factor fijo hace referencia a la energía consumida para implantar y desmantelar un sistema. La parte variable, a la energía que consume un sistema para mantener su funcionamiento.

El periodo de retorno energético es el tiempo necesario para que el sistema genere la cantidad total de energía que se consumió para crearlo, consume para explotarlo y consumirá en el momento de suprimirlo. Para que éste exista, el sistema ha de generar más energía que la necesaria para su mantenimiento y explotación.

Un sistema energético es ecológicamente sostenible si produce más energía que la necesaria para su funcionamiento y mantenimiento y, además, el periodo de retorno es inferior o igual al tiempo de vida del ingenio. La diferencia de energía es la que contribuye al periodo de retorno energético. Sin embargo, un sistema ecológicamente no sostenible puede ser económicamente rentable.

El consumo energético en el momento de la implantación es un dato conocido. En cambio, la cuantía energética en el momento del desmantelamiento habrá que estimarse. Puede considerarse proporcional a la energía de implantación.

El consumo energético de explotación está formado por una parte fija y una parte variable. La parte fija corresponde a la logística de productos, mantenimiento preventivo y control de riesgos. El mantenimiento correctivo representa la parte variable. Puede considerarse proporcional a la energía de implantación.



La energía invertida o necesaria para construir el mecanismo puede reducirse fuertemente si se utilizan materiales y componentes reutilizados y de fabricación masiva. En la etapa de diseño del ingenio debe realizarse un estudio de reutilización de elementos. Por ejemplo, puede partirse de una embarcación convencional para fabricar el ingenio y utilizarse un motor eléctrico reutilizado de un aparato en desuso, por ejemplo de un electrodoméstico, para generar electricidad a partir del movimiento del péndulo.

Apunte medioambiental

Muchos opinan que el hidrógeno es una solución a la contaminación. Esto no es del todo cierto. El hidrógeno será ecológico solo si todo su proceso lo es. De nada sirve, si el hidrógeno se produce a partir de los combustibles fósiles. En este caso no se hace nada ecológico y sería mejor quemar directamente los combustibles fósiles para evitar una pérdida de rendimiento energético.

Beneficios medioambientales

Los beneficios medioambientales que aporta el sistema propuesto en este proyecto son:

- Producción de hidrógeno de origen renovable.
- Reducción del consumo de combustibles fósiles.
- Sistema de almacenamiento de energía.
- Diversificación de los recursos energéticos.

Inconvenientes o dificultades ambientales

La mayoría de productos producidos mediante la electrolisis de agua de mar son nocivos para las personas y medioambiente. Además, dependiendo de la naturaleza del ánodo se producirán óxidos e hidróxidos, del elemento que lo constituye, generalmente también nocivos.

Por ejemplo, en caso de producirse cloro e hidrógeno mediante electrodos inertes también se produce hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio y cloro son altamente nocivos para la salud y medioambiente. El hidrógeno, en cambio, supone principalmente un riesgo para el medioambiente.



En cambio, si se eligen unos electrodos adecuados para que solo se produzca hidrógeno y oxígeno el impacto ambiental de la transformación es menor, puesto que el oxígeno no tiene ningún impacto sobre el medioambiente. Sin embargo, esta alternativa genera menos productos de valor en el mercado.

En los anexos se recogen los efectos sobre las personas y medioambiente del hidrógeno, cloro, oxígeno e hidróxido de sodio.

Debe elegirse la alternativa de producción en función de los costes económicos e impacto ambiental posible. Por ejemplo, en caso de querer producir cloro se debe contemplar un sistema de absorción del hidróxido de sodio producido. Si éste no se recoge se contaminará el ecosistema marino. Lo mismo ocurre si el ánodo no es inerte y sus hidróxidos y óxidos son nocivos y tampoco son absorbidos.



7. Estudio económico

El coste económico real del ingenio es un dato difícil de obtener debido a la magnitud del proyecto global o total. Recuérdese que este documento solo trata de la primera parte: diseño conceptual y desarrollo de un primer prototipo; que describe una máquina de transformación de energía de origen renovable en hidrógeno y otros productos electrolíticos. En la sección presente se discute la viabilidad económica del ingenio propuesto.

7.1. Viabilidad económica

Primero se analiza la capacidad económica de la transformación energética propuesta. Para ello hay que partir de la energía disponible del oleaje. En el Anexo M se describe cómo calcular la energía del oleaje.

Considerando que la potencia del oleaje es igual a:

$$W_{oleaje} = 60'45 \frac{kW}{m}$$

Este valor corresponde a la potencia del oleaje medido en la boya de Villano situada en la costa gallega, en 2008.

Y el rendimiento de la producción de electricidad, η_1 , es un 10%, entonces, la potencia eléctrica es:

$$P_{elec} = \eta_1 \cdot 60'45 = 6'05 \frac{kW}{m}$$

Por otro lado, la potencia eléctrica es:

$$P_{elec} = U \cdot I \tag{Ec. 7.1}$$

Por tanto, la intensidad máxima que puede circular en función de la tensión de electrolisis es:

$$P_{elec} = U_{elec} \cdot I_{max} \tag{Ec. 7.2}$$



En la tabla siguiente puede verse la intensidad máxima en función de la tensión si la potencia eléctrica es 6'05 KW.

Tensión de electrólisis (V)	Intensidad máxima (A)
5	1210
100	60'5
1000	6'05

Tabla 5. Relación entre tensión y corriente máxima (P=6'05 kW)

Como puede verse, la corriente decrece a medida que aumenta la tensión de electrólisis.

Por otro lado, la energía necesaria para generar un kilo de hidrógeno es:

$$E_{química} = 33'3 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}$$

Entonces, la producción máxima de hidrógeno por hora es:

$$Q_{H_2} = \eta_2 \frac{P_{elec}}{E_{quim}} \quad (\text{Ec. 7.3})$$

Donde η_2 es el rendimiento electrolítico. Se considera un rendimiento del 30%.

Para los valores anteriores de potencia y rendimientos, la producción máxima por hora es:

$$Q_{H_2} = \eta_2 \frac{\eta_1 \cdot W_{oleaje}}{E_{quim}} = 54 \frac{\text{g}_{H_2}}{\text{m} \cdot \text{h}}$$

Y la producción anual:



$$54 \frac{\text{g}_{\text{H}_2}}{\text{m} \cdot \text{h}} \cdot \frac{24 \cdot 365 \text{ h}}{\text{año}} = 473 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{año}}$$

La viabilidad económica se verifica comparando el coste total de la inversión y la cantidad total de hidrógeno que se puede producir.

Es decir, si p_h es el precio del hidrógeno, n_{vida} el tiempo de vida de la inversión e I la cuantía total invertida, la inversión es viable si se cumple la siguiente condición:

$$I \leq n_{\text{vida}} \cdot p_H \cdot 473$$

El termino I engloba la inversión inicial y los costes de explotación. Si los costes de explotación se consideran el 10% de la inversión inicial.

$$I \leq \frac{n_{\text{vida}} \cdot p_H \cdot 473}{11}$$

Como precio del hidrógeno puede tomarse el precio de la electricidad equivalente a un kilo de hidrógeno. El precio de la electricidad es:

$$p_{\text{elec}} = 0'117759 \frac{\text{Euros}}{\text{kWh}}$$

La energía que se puede obtener por combustión de un kilo de hidrógeno es:

$$E_{\text{comb}} = 33'3 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}$$

Entonces, el precio de un kilo de hidrógeno es:

$$p_H = p_{\text{elec}} \cdot E_{\text{comb}} \quad (\text{Ec. 7.4})$$

La combustión de hidrógeno presentará pérdidas de energía. Es decir, el precio del hidrógeno producido debe modificarse para incluir el rendimiento de la combustión. Si el rendimiento de la combustión es un 60%, el precio del hidrógeno producido es:

$$p'_H = 0'6 \cdot p_{\text{elec}} \cdot E_{\text{comb}} = 2'35 \frac{\text{Euros}}{\text{kg}}$$



Entonces, si el tiempo de vida de la inversión es 20 años y el precio es 2'35 euros por kilo, la inversión máxima es:

$$I_{\max} \leq 20.210 \frac{\text{Euros}}{m}$$

O de otra forma:

$$I_{\max} \leq 1.010 \frac{\text{Euros}}{m \cdot \text{año}}$$

Como conclusión, para verificar la viabilidad económica del ingenio bastará conocer el coste de la inversión por metro y año. Si el coste es inferior a I_{\max} la inversión es rentable, en caso contrario la inversión debería desestimarse.

Si los rendimientos fueran unitarios la inversión anual máxima permitida sería:

$$I_{\max} \leq 33.535 \frac{\text{Euros}}{m \cdot \text{año}}$$

Se estima que el rendimiento total máximo del mecanismo propuesto puede llegar a ser el 20% en el mejor de los casos.

$$I_{\max} \leq 6.707 \frac{\text{Euros}}{m \cdot \text{año}}$$

Por tanto, si la cuantía total invertida por año es superior a este valor la inversión debería desestimarse rotundamente.

Mediante la electrolisis del agua de mar pueden obtenerse varios productos: cloro, hidrógeno, etc. a la vez. Es decir, en caso que es acumularan más productos electrolíticos la inversión anual máxima permitida sería superior. Con la misma cantidad de energía del oleaje se obtienen más productos.

Las subvenciones y otras ayudas económicas también aumentarán la inversión anual máxima permitida.

Por otro lado, en caso que la inversión fuera viable debe analizarse la rentabilidad de la inversión. Aunque una inversión sea viable puede ser poco rentable. Es decir, toda inversión tiene un coste de oportunidad.



La rentabilidad de la inversión todavía no puede estimarse ya que depende de datos que no se tienen, como costes de explotación transportes, control de riesgos, etc. Este cálculo se deja para trabajos futuros.

7.2. Coste del prototipo

Coste de diseño: las horas invertidas se han dedicado al estudio teórico y elaboración de prediseños. No obstante, aún se necesitarán más horas para la realización de los experimentos y mejoras del prototipo inicial. Las horas imputadas hasta el momento ascienden a 700 horas. De momento, estas horas no serán cuantificadas.

Coste de fabricación del prototipo: inferior a 200 Euros. Se han utilizado elementos y materiales reciclados y en desuso procedentes de un punto de reciclaje municipal. Cabe destacar el bajo precio del prototipo.

7.3. Beneficios del sistema propuesto

El hidrógeno, cloro y oxígeno obtenidos por electrolisis son de una pureza mayor al 97%. Son productos de gran calidad y apreciados en el mercado.

El coste de infraestructura es muy bajo comparado con otros sistemas renovables. No necesita una red de distribución fija como los sistemas conectados a una red eléctrica. Menor coste fijo y variable por carencia de infraestructura. Menor inversión económica inicial.

El coste de generación de hidrógeno es nulo. Aprovecha la fuerza del mar.

El sistema propuesto de compresión de hidrógeno es de coste reducido. Esto disminuye el coste de almacenamiento. Aumenta competitividad frente a otros métodos de fabricación de hidrógeno y cloro.

El ingenio propuesto es una fuente ilimitada de hidrógeno. La cantidad de agua en el mar es ilimitada y el oleaje nunca cesa. El horizonte temporal de retorno económico puede ser tan grande como se necesite.

Puede acogerse a subvenciones económicas, facilidades financieras, etc. dirigidas a productores de energías renovables e innovadores tecnológicos.



8. Conclusiones finales

El ingenio presentado en este documento es un ingenio de transformación de energía de origen renovable, la energía transportada por el oleaje. A diferencia de los ingenios parecidos actuales no genera únicamente energía eléctrica, sino que produce hidrógeno.

La electrolisis del agua de mar es una alternativa para producir hidrógeno y otras sustancias diluidas en ésta a partir de energía eléctrica producida en la mar.

El resultado de las pruebas preliminares es satisfactorio. No descarta la viabilidad real del sistema de aprovechamiento de la energía undimotriz presentado en este documento.

Deben validarse las hipótesis realizadas por experimentación. Deben realizarse más pruebas. Esta es la fase siguiente a la etapa de diseño conceptual. El prototipo diseñado tiene este fin.

La etapa de diseño es crítica. El ingenio deberá diseñarse en función de la naturaleza de las sustancias a producir. Es decir, existen distintas variantes del ingenio en función de las sustancias que se quieran producir. Cada variante lleva asociado un nivel de riesgos. Debe conseguirse un nivel mínimo de riesgos.

El prototipo presentado es experimental. El coste de fabricación del primer prototipo ha sido muy bajo, inferior a 200 Euros, ya que se ha reaprovechado materiales y elementos en desuso.

El coste total del sistema de transformación todavía es un dato desconocido. Falta mayor conocimiento de los costes de mantenimiento, control de riesgos y transporte de productos.

Debe realizarse un estudio en mayor profundidad de la normativa vigente relacionada con la actividad desarrollada por el mecanismo propuesto. La mayoría de sustancias producidas por electrolisis del agua de mar se clasifican como mercancías peligrosas o muy peligrosas.

Debe profundizarse el estudio teórico de las distintas partes tecnológicas. La absorción de energía del oleaje y proceso electrolítico son las etapas que necesitan más estudio. Se aconseja utilizar una plataforma de experimentación por computador o simulador.



Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] Comisión Nacional de la Energía, Gobierno de Chile. <http://www.cne.cl>
- [2] GÓMEZ V, Pedro. *Energías renovables: la necesidad de un cambio energético*. Pág. 9-18. SUMUNTÁN Nº 23 (2006).
- [3] MITYC. *La Energía En España, Pág.196. Pág.198*. 2008.
- [4] Programa de trabajo de las fuentes de energía renovable.
http://europa.eu/legislation_summaries/energy/renewable_energy/l27065_es.htm
- [5] XPERIMANIA. *¿En qué depende la industria de la automoción de los productos petroquímicos?* Sin fecha.
http://www.xperimania.net/ww/es/pub/xperimania/news/world_of_materials/car_industry.html
- [6] SÁNCHEZ Miño, Santiago. *Energías renovables: conceptos y aplicaciones*. Pág. 13. 2003.
- [7] Programas y Actividades de Educación Medioambiental. *Capítulo 23. Energía de las mareas*.
<http://comunidad.eduambiental.org/file.php/1/curso/contenidos/docpdf/capitulo23.pdf>
- [8] CARNEVALE J, Federico. *Energía Mareomotriz*. 2008.
- [9] GONZÁLEZ Domínguez, Martín. *La Energía Geotermal*. Sin Fecha.
- [10] Instituto para la diversificación y ahorro de energía. *Energía de la biomasa*. 2007.
- [11] CBG Parque fotovoltaicos. *Rentabilidad de la energía solar fotovoltaica*.
http://www.parquesfotovoltaicos.com/rentabilidad_energía_solar_fotovoltaica.php
- [12] SolarPack CT, S.L. *La situación de sector solar fotovoltaico en España*. Sin Fecha.
- [13] SOLARCO. <http://www.solarco.cl/fotovoltaica2.htm>
- [14] SILVA Pérez, Manuel. *Sistemas solares de concentración*. 2004.



- [15] MARTÍN Domínguez, Ignacio. *Calor solar para procesos industriales*. Sin Fecha.
- [16] GRABER Cynthia. *La energía eólica en España*. 2006.
- [17] MORAGUES, Jaime y RAPALLINI, Alfredo. *Energía eólica*. Sin Fecha.
- [18] Programas y Actividades de Educación Medioambiental. *Capítulo 17. Energía hidráulica*.
<http://comunidad.eduambiental.org/file.php/1/curso/contenidos/docpdf/capitulo17.pdf>
- [19] Raúl. *Energía hidráulica, explotación y uso sostenible*. 2007. "Evolución libre".
http://www.evolucionlibre.net/article.php/energia_hidraulica
- [20] Aplicacionsolars, S.L.. <http://www.aplicasolars.com/la-energia-geotermica.html>
- [21] Berta CALVIA del Olmo. *Explotación del potencial de energía del oleaje en función del rango de trabajo de prototipos captadores*. Pág. 59. Sin Fecha.
- [22] Programas y Actividades de Educación Medioambiental. *Capítulo 18. Energía de la biomasa y los residuos sólidos*.
<http://comunidad.eduambiental.org/file.php/1/curso/contenidos/docpdf/capitulo18.pdf>
- [23] Pedro FERNANDEZ DIEZ. *Energía de las olas*. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética, Universidad de Cantabria, 2005.
- [24] Omar G. Lizano R. *Fundamentos de oceanografía*, Capítulo VIII. Escuela de física. Universidad de Costa Rica.
- [25] ROSS, David. *Oleadas de Energía*. Sin Fecha.
<http://www.unep.org/ourplanet/imgversn/123/spanish/ross.html>
- [26] VARELA Fernández, Sandra. *España líder en energías renovables*. 2009
<http://erenovable.com/2009/10/28/espana-lider-en-energias-renovables/>
- [27] IBAÑEZ Ereño, Pedro. *Energías de las olas: situación y futuro*. Xornada sobre Enerxía que Vén do Mar. A Coruña, 01-07-08.
- [28] MITYC. Nota de Prensa 07-01-2010. Plan de Energías Renovables 2011-2020.
- [29] Hydrogen Analysis Resource Center.



- [30] José I. LINARES Hurtado y Beatriz MORATILLA Soria. *El hidrógeno como vector energético*. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI. Universidad Pontificia Comillas.
- [31] José I. LINARES Hurtado y Beatriz MORATILLA Soria. *El hidrógeno y la energía*. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI. Universidad Pontificia Comillas.
- [32] VALERO, J.M. et al. *Producción biológica de hidrógeno a partir de residuos*. Sin Fecha. Grupo de bioingeniería. Dpto. de tecnología química y medio ambiente. Fundación INASMET.
- [33] G. San MIGUEL, J. DUFOUR y J.A. BOTAS. *La economía del hidrógeno-2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible*. Sin Fecha.
- [34] Clara BADÍA Fernández-Bolaños. *Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro*, p. 124-125. Sin fecha.
- [35] Ente de la Energía de Castilla y León. *Tecnología del hidrógeno*. Sin Fecha.
- [36] BOLUFER, Pascual. *El mito del hidrógeno*. 2006. Instituto Químico de Sarrià.
- [37] TC/3519/2009 (BOE 31-12-09).
- [38] MITYC. http://www.mityc.es/PLAN_IDI/EficienciaEnergetica/Paginas/Index.aspx
- [39] Centro para el desarrollo tecnológico industrial. MCI.
- [40] Baer, Adrian. *Modelos de coches de hidrógeno*. 2009. <http://cocheseco.com/modelos-de-coches-de-hidrogeno/>
- [41] Baer, Adrian. *En Europa hay vía libre a los coches de hidrógeno*. 2008. <http://cocheseco.com/en-europa-hay-va-libre-a-los-coches-de-hidrgeno/>
- [42] CODEIRO, José Luís. *El futuro de la energía y la energía del futuro*. Sin fecha.
- [43] PRITCHARD, Declan. *Wind energy and the hydrogen economy*. 2001.
- [44] <http://www.angelfire.com/me2/ciberquimia/electrolisis.html>
- [45] Wikipedia. http://es.wikipedia.org/wiki/Potencial_normal_de_electrodo
- [46] Sin Autor. *Electroquímica. Celdas galvánicas o celdas electroquímicas*. <http://www.scribd.com/doc/410187/ELECTROQU-MICA2>



- [47] <http://quimica4m.blogspot.com/2010/01/acumulador-de-plomo.html>
- [48] FisicaNet. http://www.fisicanet.com.ar/quimica/electrolisis/ap07_electrolisis.php
- [49] TextosCientificos. <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/redox/ecuacion-nernst>
- [50] Sin Autor. *Análisis aplicado a la ingeniería química, tema 7*. OWC-USAL. http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_7.pdf
- [51] Facultad de Química. Universidad de la Habana. <http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/uclv/infoLab/practics/practicas/Electrolisis/teoria.htm>
- [52] CAHNDÍA C., Fresia y HERNANDEZ H., Sergio. *Corrosión del hierro en distintos tipo de aguas: una propuesta experimental*. 2009.
- [53] Ling PAN et al. *Corrosion prevention of the generator stator hollow Copper Conductor and water quality adjustment of its internal cooling water*. 2009.
- [54] MASSOL, Arturo. *Parámetros físicos-químicos: salinidad. Parámetros físicos-químicos: temperatura. Parámetros físicos-químicos: pH*. Manual de ecología microbiana. Departamento de Biología. Universidad de Puerto Rico.
- [55] WikiPedia. <http://es.wikipedia.org/wiki/Pasivación>
- [56] *International Critical Tables*, 6, 339 (1929).
- [57] de JESÚS Alcañiz, Ernesto. *El enlace en las moléculas*. Universidad de Alcalá. Dpto. Química orgánica. http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_293.pdf
- [58] ENERVOLT. *Carga de Baterías: La Teoría*. <http://www.enervolt.net/>
- [59] EnergíaSostenible.net http://www.energiasostenible.net/almacenamiento_y_transporte_de_hidrog.htm.
- [60] J.A. BOTAS et al. *La Economía del Hidrógeno - Una visión global sobre la revolución energética del siglo XX*. Sin fecha.
- [61] VALERA Capilla, Antonio et al. *Hidrógeno y pilas de combustible: estado de la técnica y posibilidades en Aragón*. 2003. Departamento de Industria, Comercio y Turismo. Gobierno de Aragón.



- [62] CRUZ, Ignacio. *Tecnologías de almacenamiento de energías*. 2008. CIEMAT.
- [63] Sin Autor. *Electroquímica industrial, tema 2*. Sin fecha. Universidad Autónoma de Madrid.
- [64] IT Power. <http://www.itpower.co.uk/investire/pdfs/electrolyser.pdf>
- [65] TextosCientificos. <http://www.textoscientificos.com/quimica/metanol>
- [66] Asociación Argentina del Hidrógeno. <http://www.aah2.org.ar/propiedades.htm>
- [67] TextosCientificos. <http://www.textoscientificos.com/quimica/amoniaco>
- [68] Proyecto electrolizador. Celda electroquímica circular.
<http://www.oni.escuelas.edu.ar/2006/GCBA/1233/html/index.html>

Bibliografía complementaria

Estado del arte:

Se ha obtenido información relacionada con el estado de la tecnología del hidrógeno, métodos de producción, estudios de viabilidad, etc. de varias fuentes. Aquí se citan otras fuentes consultadas.

- FRERS, Cristian. *Energías alternativas: el hidrógeno, las mareas y las olas*. 2006
- GUTIERRESZ, Luís. *El hidrógeno, combustibles del futuro*. 2005.
- GUERVÓS, María. *El hidrógeno como alternativa energética de futuro*. 2003.
- LEÓN, Ignacio. *Estudio económico de la producción y utilización del hidrógeno*. Sin fecha.
- SERRANO, Jesús. *Producción de hidrógeno por electrólisis del agua con energía eoloelectrónica*. Sin Fecha.
- GARCÍA, Juan Manuel. *Producción de hidrógeno a partir de las energías renovables vía no electrólisis*. 2009.



Energía undimotriz:

- VIDAL PASCUAL, César. *Evaluación del flujo de energía del oleaje: Aplicación a la costa del País Vasco*. UC (Universidad de Cantabria), 2006.
- VIDAL PASCUAL, Cesar. *Introducción a la energía del oleaje y posibilidades de la costa vasca*. UC (Universidad de Cantabria) y EVE (Ente vasco de Energía), 2008.

Electroquímica:

Los procesos electrolíticos son muy complejos y dependen de muchas variables. Toda la información adquirida ha sido de gran ayuda para aumentar y afianzar los conocimientos sobre esta temática. Sin embargo, las posibilidades electroquímicas son ilimitadas. Las citas que aparecen a continuación han permitido visualizar la tecnología desde otro punto de vista:

- DOPP, Robert. *Hydrogen generator via water electrolysis using highly efficient nanometal electrodes*. 2007.
- PY, Jean-Pierre et al. *Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour and nuclear reactors*.
- FERNANDEZ, Toribio. *Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. 2003.

Las siguientes citas han colaborado a comprender mejor el fenómeno electroquímico.

- GOMEZ-BIEDMA, S; SORIA, E. y VIVO, M.. Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*. [online]. 2002, vol.51, n.1, pp. 18-27. ISSN 0034-7973.
- ROSSMEIS, J .*Electro-Catalysis*. CAMD, nanoDTU.
http://dcwww.fys.dtu.dk/~bligaard/School08/J_Rossmeisl_1_CAMDSchool08.pdf
- *Envases metálicos-corrosión*. <http://www.scribd.com/doc/18374447/Corrosion>
- Universidad de Castilla-La Mancha. *Equilibrios Redox*.
<http://www.uclm.es/profesorado/pablofernandez/QG-08-equilibrio%20redox/redoxteoria.pdf>



Estudio dinámico:

Estudios del movimiento de los cuerpos en el espacio.

- AGULLO B., *Joaquim. Mecánica de la partícula y el sólido rígido*. 1996.

Entidades y organismos públicos:

La transferencia de conocimiento que realizan incontables entidades privadas y públicas ha permitido un acceso fácil y gratuito a mucha información sobre las tecnologías relacionadas con el proyecto.

La base teórica en la que se apoya el proyecto ha sido conocida a través de la información que ofrecen estas entidades: artículos, libros, presentaciones, jornadas de divulgación, contenido de cursos, etc. Las entidades que más información han aportado al proyecto son citadas a continuación.

Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.

<http://www.mityc.es>

Comisión Nacional de la Energía

<http://www.cne.es/>

Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

<http://www.energiasrenovables.ciemat.es/>

Asociación de Productores de Energías Renovables (APPA):

<http://www.appa.es/>

Ente Vasco de la Energía (EVE):

<http://www.eve.es/aula/mar.swf>

Puertos del Estado

http://www.puertos.es/es/oceanografia_y_meteorologia



Información obtenida de la “red”:

“Internet” es una de las mayores fuentes de información a nivel mundial. Además de las referencias mencionadas, se ha encontrado y consultado mucha más información a través de la red. No se mencionaran todas la páginas que se ha consultado pero si se dice que el motor de búsqueda de *Google* ofrece más de 2 millones de resultados de la palabra “hidrógeno” y aproximadamente 80.000 de la frase exacta “Energía del mar”.



Anexo A. Propiedades del agua de mar

- Abundancia: 97'25 % de la hidrosfera.
- Temperatura superficial: entre -2°C (aguas polares) y 36 °C (aguas tropicales). A medida que aumenta la profundidad disminuye la temperatura. Aproximadamente, a partir de 1800 metros de profundidad la temperatura se estabiliza.
- Temperatura aguas profundas (>1800 m): entre 3°C - 6°C.
- Salinidad: 5 gr/litro (Mar Báltico) - 39 gr/litro (Mar Mediterráneo)
- Densidad: 1027 – 1035 gr/litro
- Conductividad: 5 siemens/metro
- Solutos más abundantes: (Composición media)
 - Cloruro de Sodio (NaCl): 24 g por litro de agua de mar.
 - Cloruro de Magnesio (MgCl₂): 5 g por litro de agua de mar.
 - Sulfato de Sodio (Na₂SO₄): 4 g por litro de agua de mar.
- pH: 7'9 – 8'3
- Principales gases disueltos en aguas superficiales bien agitadas: nitrógeno (64%), oxígeno (34%) y dióxido de carbono (1'8%). A medida que aumenta la profundidad disminuye el oxígeno disuelto. La solubilidad del agua depende de la salinidad, siendo menos soluble a salinidades elevadas.

Referencias del Anexo A

- BibliotecaDigital. *La composición química del agua de mar.*
http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/12/htm/sec_16.html
- Centro de investigación del mar y la atmosfera.
http://www.cima.fcen.uba.ar/~pgonzalez/circulacion/material/Propiedades_FQ.pdf
- Wikipedia. http://es.wikipedia.org/wiki/Agua_de_mar



Anexo B. Las olas de mar

Definición:

Una ola de mar es una onda que se desplaza por la superficie marina. Es una onda mecánica superficial que se debe al comportamiento elástico del agua líquida.

Es un movimiento oscilante de las moléculas cercanas a la superficie del agua de mar. El movimiento de las moléculas se transmite por choques entre moléculas vecinas.

Origen:

El origen principal de las olas del mar es la energía solar. El sol calienta la atmósfera cosa que origina corrientes de convección en la atmosfera, o viento, que impulsan la superficie marina.

Considérese la mar totalmente en calma o plana y que hace cierto viento. Inicialmente, las olas tienen dimensiones reducidas y son promovidas por fenómenos a escala superficial afectados únicamente por características físicas del agua (tensión superficial, viscosidad, densidad, etc.). La superposición de estas pequeñas ondas hacen que su altura crezca unos pocos milímetros y ofrezcan resistencia al viento.

Dependiendo de las características del viento: dirección, magnitud, racha sostenida, etc. la altura de olas aumenta hasta llegar a cierto valor en que la energía perdida por el avance del oleaje es igual a la energía de impulsión del viento.

Existen otros fenómenos que también contribuyen a la formación de olas.

Los gradientes de temperaturas entre distintas masas de agua producen corrientes de convección y movimientos de agua. Las corrientes pueden ser horizontales y verticales.

Además, los cambios de temperatura y salinidad producen cambios de densidad del agua por lo que las capas de menor densidad ascienden y las de mayor densidad descienden generándose corrientes verticales que influyen en el oleaje.

Los cambios de presión atmosférica afectan a las olas de agua. A menor presión el aire es menos denso y presenta menor resistencia al avance del oleaje. El aire amortigua el oleaje. El factor de amortiguamiento depende de la densidad del aire.



La profundidad del agua también afecta a las olas. A medida que la profundidad se reduce la altura de la ola aumenta para mantener el mismo paso de agua (caudal). Dado que el fondo del mar no es regular esto introduce un factor oscilante en la altura de las olas.

Las mareas también producen movimientos de agua de mar y por tanto también olas. Las fuerzas gravitatorias originadas por el Sol y la Luna que actúan en el mar son de carácter oscilante ya que la Tierra da vueltas respecto a éstos.

Tipos de olas [2]

- **Ondas estacionarias.** Aquellas que tienen unos puntos nodales donde el movimiento es nulo y otros ventrales donde el desplazamiento es máximo o mínimo.
- **Ondas transitorias o progresivas.** Aquellas que varían en el tiempo y en el espacio.

Sin embargo, otras formas de clasificación posible sería atendiendo a parámetros físicos que ocasionan o disipan la perturbación: fuerzas perturbadoras y restauradoras, o bien según las características intrínsecas del oleaje en si: periodo y longitud de onda.

Las fuerzas perturbadoras son aquellas que originan el movimiento en la superficie, pueden tener múltiples orígenes (meteorológico, astronómico, etc.), mientras que las fuerzas que se oponen a dicha perturbación se denominan restauradoras.

Entonces, otras clasificaciones son:

Según las fuerzas perturbadoras:

- **Ondas generadas por el viento u otros agentes atmosféricos.** Las primeras tienen asociada la mayor cantidad de energía y periodos del orden de segundos a minutos. Otros agentes perturbadores pueden ser tormentas, un cambio de presión atmosférica que produzca un agitación en resonancia del agua.
- **Ondas generadas por la atracción de los astros.** Fuerzas gravitatorias de la Luna y el Sol que provocan ondas largas más conocidas como mareas, con periodos de 12 a 24 horas.
- **Ondas generadas por terremotos (tsunamis).** Son ondas de periodo largo y progresivas, frecuentes en el Pacífico, que se propagan hacia la costa desde un epicentro provocando fuertes daños.



Según las fuerzas restauradoras:

- **Fuerza de Coriolis.** Únicamente tiene una afección significativa para las ondas de periodos mayores a 5 minutos, como pueden ser las ondas de marea.
- **Fuerza de gravedad.** Actúa verticalmente y afecta a periodos del orden de segundos a minutos. Es la fuerza restauradora que actúa en las olas que contienen la mayor parte de la energía.
- **Tensión superficial.** Predomina en las ondas de longitud y periodos cortos, las primeras en formarse cuando empieza a soplar el viento. En este rango de periodos se opone principalmente a la fuerza del viento.

Según el tiempo de aplicación:

- **Olas libres.** Generadas por una aplicación instantánea de la fuerza perturbadora que cesa al momento y deja evolucionar libremente la ola.
- **Olas forzadas.** A diferencia de las anteriores, la perturbación se aplica de manera continua, un ejemplo son las olas de la marea.

Según el periodo de duración:

- **Olas de periodo largo.** Periodo entre 5 minutos y 24 horas. Estarían en este grupo las mareas, Tsunamis y demás olas provocadas por terremotos y tormentas.
- **Olas de gravedad.** Periodo entre 1 y 30 segundos .A este grupo corresponden las olas cuya fuerza restauradora principal es la gravedad. Ésta provoca una oscilación o movimiento orbital de las partículas de agua. Pueden viajar largas distancias y romper muy lejos de su punto de origen.
- **Olas capilares.** Periodo inferior a 0'1 segundos. Tienen un papel importante en la transferencia de energía del aire al agua para formar las corrientes superficiales, sin embargo, no representan una energía significativa dentro del conjunto global.

Según la profundidad del agua (H):

- **Olas profundas.** El oleaje se propaga sin interacción con el fondo, la velocidad del tren de olas es independiente de la profundidad. La órbita que describen las partículas es de tipo circular y cumple la relación:

$$\frac{H}{\lambda} > \frac{1}{2}, \text{ donde } \lambda \text{ es la longitud de onda de la ola} \quad (\text{Ec.B.1})$$



- **Aguas intermedias.** Las olas empiezan a notar el fondo y la velocidad del tren de olas pasa a depender de la profundidad. La trayectoria de las partículas es elíptica y cumple la relación:

$$\frac{1}{25} < \frac{H}{\lambda} < \frac{1}{2} \tag{Ec.B.2}$$

- **Aguas someras.** Las partículas de agua notan la existencia próxima del lecho marino. En el caso extremo, el movimiento vertical quedaría totalmente impedido, teniendo una trayectoria recta horizontal. Se cumple que:

$$\frac{H}{\lambda} < \frac{1}{25} \tag{Ec.B.3}$$

A continuación se observa un gráfico donde aparecen representadas los tipos de olas según la fuerza perturbadora, restauradora y su periodo incluyendo la curva de energía asociada en cada caso particular.

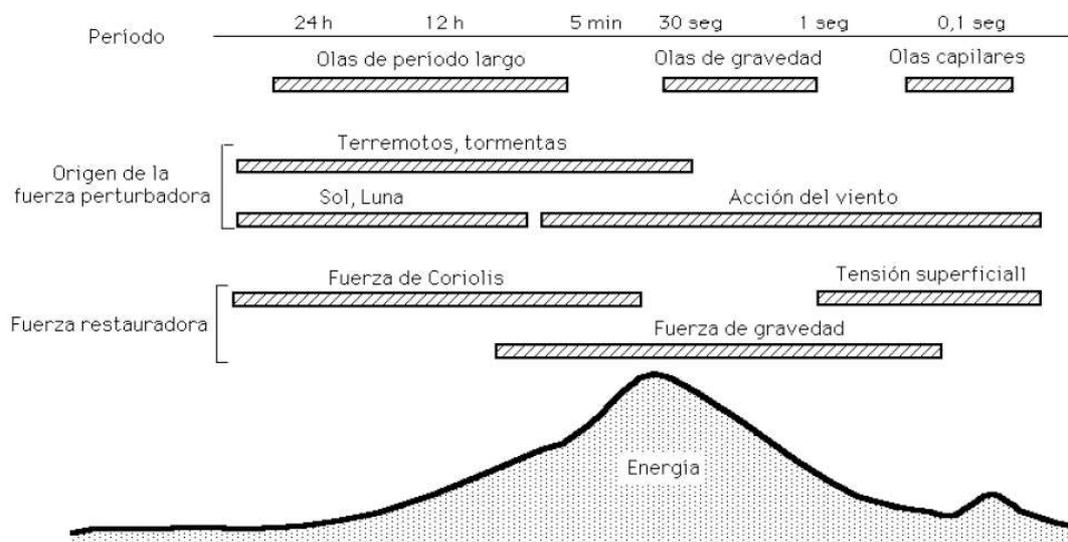


Fig. B.1. Representación esquemática de los tipos de ola que existen en el océano y de la energía en ellas contenida. [2]



Se observa que la mayor parte de la energía disponible se encuentra en las olas de periodos comprendidos entre 5 minutos y 30 segundos, es decir, las denominadas olas de gravedad. El origen de la fuerza perturbadora asociado, según el gráfico, a este rango de mayor energía sería el viento, mientras que la correspondiente fuerza restauradora que limitaría dicho movimiento es la gravedad.

Modelización de las olas de mar

Sea (x,y) un punto de la superficie marina e Y la altura de la ola en el punto (x,y) en el instante t .

El modelo de una onda relaciona su altura en función del tiempo y posición. Existen varios modelos de onda: ondas planas, circulares, esféricas, etc.

Una ola de mar puede modelizarse como una onda sinusoidal de frente plano que se mueve a cierta velocidad.

La ecuación de una onda de este tipo es:

$$Y(x, y, t) = A \sin(kx - \omega t)$$

La forma de onda es idéntica en todos los planos contantes en y .

Para $t=0$, la forma de la onda corresponde a la presentada en la figura 9.2.

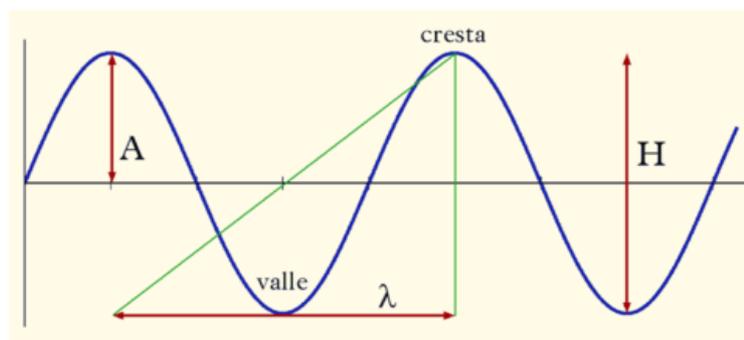


Fig. B.2. Onda sinusoidal. H =altura, λ =longitud de onda y A =amplitud. (Fuente: Wikipedia)

La parte más alta de la onda es su cresta. La parte mas baja es su valle.



Los parámetros que definen una onda sinusoidal son [1]:

- **Longitud de onda (λ):** distancia entre dos crestas consecutivas. La longitud de onda y el parámetro k están relacionados por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{Ec.B.4})$$

- **Periodo de la ola (T_s):** tiempo mínimo necesario para que la forma de onda se repita.

$$T_s = \frac{2\pi}{\omega} \quad (\text{Ec.B.5})$$

- **Velocidad de la onda (v):** velocidad de propagación de la ola o velocidad de fase.

$$v_g = \frac{\lambda}{T_s} = \frac{\omega}{k} \quad (\text{Ec.B.6})$$

- **Velocidad del grupo (v_g):** $v_g = \frac{v}{2}$ (Ec.B.7)

- **Altura (H):** distancia vertical entre la cresta y el valle.

- **Energía total (E):** energía total por unidad de área transportada por la ola:

$$E \left[\frac{KJ}{m^2} \right] = \frac{\rho \cdot g \cdot H^2}{8} \quad (\text{Ec.B.8})$$

- **Flujo de energía (F):** flujo medio de energía

$$F \left[\frac{KW}{m} \right] = \frac{\rho \cdot g \cdot H^2}{8} \cdot v_g \quad (\text{Ec.B.9})$$

En aguas profundas la longitud de onda es [2,3]:

$$\lambda = \frac{g \cdot T_s^2}{2 \cdot \pi} \rightarrow v = \frac{g \cdot T_s}{2 \cdot \pi} \quad (\text{Ec.B.10})$$

Entonces,



$$F \left[\frac{KW}{m} \right] = \frac{\rho \cdot g \cdot H^2}{8} \cdot v_g = \frac{\rho \cdot g^2 \cdot H^2 \cdot T_s}{16\pi} \quad (\text{Ec.B.11})$$

- **Potencia de la ola (P):** se toma que la potencia de la ola corresponde con el flujo medio.

$$P \left[\frac{KW}{m} \right] \approx 196 \cdot H^2 \cdot T_s \quad (\text{Ec.B.12})$$

Ondas reales

Una simplificación es modelar el oleaje como un tren de olas regular sinusoidal. Sin embargo, la realidad dista mucho de ésta idealización. El oleaje real es una superposición de trenes de olas de diferentes valores de periodo y altura que dan como resultado registros complejos de la superficie libre.

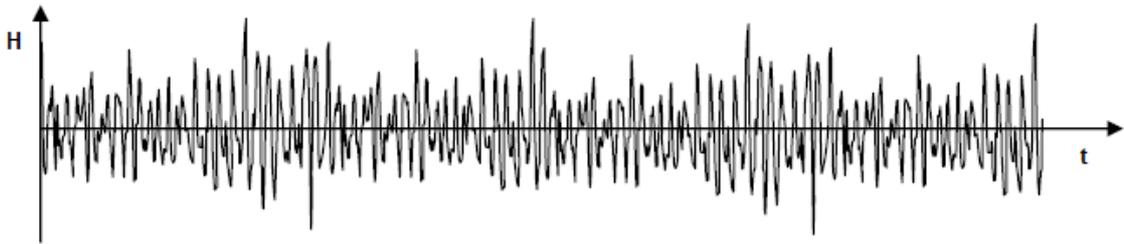


Fig. B.3. Ejemplo del estado de la mar. Altura del oleaje en función del tiempo [2].

El oleaje real se estudia con dos técnicas distintas: mediante una descripción estadística de los parámetros o bien mediante el uso de una función de densidad espectral. A continuación se explica la primera.

Caracterización estadística de una ola de mar

Consiste en la extracción de parámetros característicos del oleaje a partir de series de superficie libre. Los datos proceden de boyas situadas en la mar. A partir de dichos registros, se toma el criterio de paso por cero ascendente (o descendiente) para considerar cada ola por separado con una altura y periodo asociados.



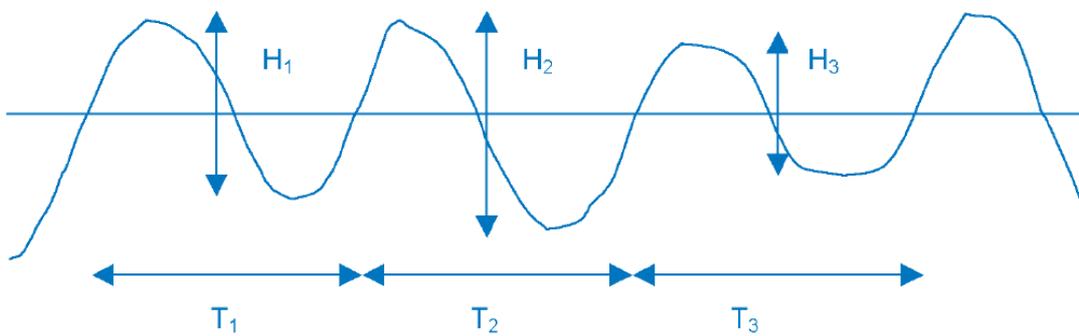


Fig. B.4. Definición de altura de ola y periodo (Fuente: International Energy Agency).

Si se parte de un ejemplo de registro oleaje de tiempo limitado (20 minutos para estados de mar), se obtienen N alturas de ola H_i con T_i periodos asociados. Cada altura H_i será la máxima variación de la superficie libre entre dos pasos por cero ascendentes y T_i el tiempo transcurrido entre dichos puntos, figura 9.4. Una vez se tienen estos datos, el oleaje vendrá caracterizado por un solo valor de altura de ola y periodo que defina el estado de mar. Los principales estadísticos que se usan habitualmente son los siguientes:

- **Altura de ola significativa (H_s o $H_{1/3}$).** Media aritmética del tercio de olas más altas del conjunto de las N olas de un registro dado.
- **Altura de ola $H_{1/10}$.** Media aritmética de la décima parte de olas más altas. Es menos frecuente que la anterior.
- **Altura de ola cuadrática (H_{rms}).** Media cuadrática del registro de alturas de ola. Proporciona una idea de la energía contenida en el registro.

$$H_{rms}^2 = \frac{\sum_i^n H_i^2}{N}$$

- **Altura de ola máxima (H_{MAX}).** Máxima altura de ola del conjunto de N registros.
- **Periodo medio (T_z).** Periodo promedio de los pasos por cero ascendentes o descendientes.



- **Periodo significativo (T1/3).** Media aritmética de los periodos asociados al tercio de olas más altas.

Superposición de ondas sinusoidales

Sobre la superficie marina se mueven otras ondas de distinta longitud de onda, amplitud y velocidad. Entonces, el movimiento total será la superposición de los movimientos individuales.

$$Y(x,t) = \sum A_n \sin(k_n x - w_n t) \quad (\text{Ec.B.13})$$

Referencia del Anexo B

- [1]** FERNANDEZ DIEZ, Pedro. *I Energía de las olas*. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética, Universidad de Cantabria, 2005
- [2]** FERNANDEZ DIEZ, Pedro. *II Modificación de la Energía de las olas*. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética, Universidad de Cantabria, 2004
- [3]** FERNANDEZ DIEZ, Pedro. *III Técnicas para aprovechar la energía de las olas*. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética, Universidad de Cantabria, 2004
- [4]** IEA-OES (Internacional Energy Agency - Ocean Energy Systems). *Internacional energy agency implementing agreement on ocean energy systems, annual report 2007*.



Anexo C. Corrosión en ambiente marino

“Corrosión es una destrucción de un cuerpo sólido causada por un ataque no provocado de naturaleza química o electroquímica que se inicia en su superficie” [1].

Es resultado de reacciones químicas y electroquímicas de un elemento con el medio que le rodea.

El carácter electroquímico se debe a un intercambio de electrones entre el cuerpo y el ambiente cuando éste es electrolítico, capaz de transportar iones y cationes. La transferencia de electrones está asociada a reacciones químicas que ocurren en la superficie del cuerpo.

La corrosión es el fenómeno natural a través del cual los elementos vuelven a su estado de menor energía. Por ejemplo, el hierro puro se corroe en presencia de oxígeno y humedad formando óxidos que son energéticamente más estables.

La corrosión depende de muchos factores: temperatura, pH, naturaleza de los elementos involucrados, reacciones químicas secundarias, interacción con organismos vivos, tensiones mecánicas, sustancias catalizadoras, etc.

Tipos de corrosión [2]

- **Corrosión electroquímica:** es la producida por el flujo de electrones en un sistema electrolítico. La construcción hace el papel de electrodos y el ambiente es el electrolito. Elementos constructivos de distinta naturaleza, heterogeneidades de los elementos, diferencias de concentración, etc. provocan la existencia de zonas anódicas y catódicas en la construcción. (Elementos de sacrificio, selección de materiales).
- **Corrosión biológica:** producida por los organismos vivos. (Recubrimiento, eliminación de organismos vivos)
- **Corrosión granular:** debida a la rugosidad de las superficies. (Acabado de superficies).
- **Corrosión selectiva:** la que ataca a un componente de una aleación. Porosidad y pérdida de resistencia. (Selección correcta de materiales, compatibilidades)
- **Corrosión localizada:** la que se forma de manera localizada, por ejemplo si se ralla un material, vértices. Reacciones químicas que aumentan el pH localmente,



picaduras, Reacciones de los productos de la corrosión y el material, etc. (Pinturas anticorrosivas, diseño)

- **Corrosión uniforme:** la que ataca por igual a toda la superficie de un material. (Elementos de sacrificio).
- **Corrosión por fatiga:** la formada en puntos de tensión mecánica. (Alivio de tensiones: revenido, diseño)

Biocorrosión:

Muchos organismos vivos habitan en el mar por lo que cualquier embarcación está sometida a la corrosión biológica (mejillones, algas, etc). Se trata de incrustaciones biológicas que atacan los materiales sumergidos.

Por su actividad biológica pueden alterar localmente propiedades químicas del electrolito como el pH, cantidad de oxígeno disuelto, etc; y afectar propiedades físicas en la superficie de los electrodos como la dureza, resistencia, etc. Principalmente actúan como catalizadores de la corrosión.

Su crecimiento descontrolado puede afectar a la integridad de la construcción. Por ejemplo, pueden llegar a obstruir cañerías y máquinas (mejillones), perforar elementos (algas), sobrecargas mecánicas, hundimiento, eliminar recubrimientos, acelerar otras formas de corrosión, etc.

Efectos de la corrosión

Los efectos de la corrosión ocasionan la pérdida de propiedades mecánicas (Rigidez, elasticidad, dureza) y físicas (masa, color). Es un problema muy grave que padece cualquier construcción realizada.

El riesgo de falla por corrosión de edificios, puentes, embarcaciones, canalizaciones, depósitos, etc. es una amenaza para la integridad de las personas y la economía. Es un auténtico problema a nivel mundial.

Soluciones contra la corrosión [3,4]

No existe ninguna solución contra la corrosión, pues es un fenómeno inevitable. Lo que sí puede hacerse es reducir la velocidad de corrosión a valores despreciables.



a) Estudio del fenómeno

La termodinámica explica el carácter espontáneo de la corrosión electroquímica. La velocidad de corrosión depende de muchos factores tales como la naturaleza de los materiales involucrados, condiciones físico-químicas, agentes catalizadores, etc.

El estudio exhaustivo del fenómeno permite actuar mejor contra la corrosión. Las distintas técnicas contra la corrosión tratan de alterar uno o varios factores que intervienen en la corrosión. Por ejemplo recubrimientos para aislar los electrodos del electrolito, inhibidores químicos y aislamientos eléctricos entre los electrodos.

Muchas personas estudian el fenómeno de la corrosión y contribuyen al avance tecnológico de materiales, sistemas de protección y mantenimiento de construcciones.

b) Selección de materiales

La correcta selección de materiales constructivos es fundamental para reducir la corrosión y aumentar la durabilidad. En función del ambiente y uso, habrá que hacer la selección de materiales.

Variables como la temperatura, naturaleza del electrolito, tensiones requeridas, etc. deberán tenerse en cuenta.

Deben considerarse las siguientes pautas:

1. Usar materiales pasivos a la corrosión
2. Evitar la utilización de materiales distanciados en la serie galvánica
3. Es preferible la unión por soldadura a los remaches y uniones por tornillo.
4. Evitar ángulos agudos en la geometría o forma.
5. Evitar tensiones variables y concentración de tensiones.

c) Análisis funcional

Las condiciones de servicio como las tensiones mecánicas influyen en la corrosión. En la etapa de diseño habrá que contemplar un análisis de esfuerzos mecánicos y evitar la concentración de tensiones.

La lucha contra la corrosión requiere un mantenimiento continuado de la construcción a proteger. Inicialmente se tendrán que evaluar las acciones de mantenimiento e idear un



plan de mantenimiento. El diseño de cualquier construcción debe facilitar su mantenimiento posterior. Además, también debe diseñarse de modo que las tareas de sustitución de piezas afectadas sean sencillas y rápidas.

En ambientes marinos la corrosión se acentúa considerablemente respecto a otros ambientes. El agua de mar es un buen electrolito. Las incrustaciones biológicas eliminan los recubrimientos y alteran localmente las condiciones físico-químicas. Las estructuras parcialmente sumergidas en agua de mar sufren mayor corrosión en su línea de flotación. El aire contiene mayor cantidad de iones por lo que su capacidad electrolítica también aumenta.

d) Recubrimientos y tratamientos superficiales

Una estrategia frente a la corrosión es dificultar su avance. Esto se consigue con acabados superficiales y recubrimientos anticorrosivos. Los recubrimientos aíslan los electrodos del electrolito.

También impiden y reducen la proliferación de incrustaciones biológicas catalizadoras de la corrosión.

La creciente concienciación sobre la protección del medio natural ha introducido regulaciones y limitaciones en el uso de recubrimientos. Debe evaluarse el impacto ambiental de los recubrimientos que se utilicen y cumplir la reglamentación vigente.

Los recubrimientos requieren mantenimiento continuado debido a su desgaste y deterioro, a medida que pasa el tiempo.

e) Protección catódica

La protección catódica consiste en convertir la construcción a proteger en el cátodo. Existen dos posibilidades: utilizar elementos de sacrificio o imprimir una corriente eléctrica externa al sistema electroquímico.

Los elementos de sacrificio son elementos que se utilizan para concentrar la corrosión. Tienen más tendencia a la corrosión que el resto de la construcción por lo que harán el papel de ánodo y se corroerán. Su posición en la serie galvánica debe ser superior a la del elemento a proteger, más activo.

La otra opción es forzar externamente que la construcción se comporte como cátodo, aplicando una diferencia de potencial eléctrico entre la construcción y un ánodo de sacrificio. De este modo se compensa la pérdida de electrones y el flujo neto de electrones



se anula. El potencial necesario depende de la naturaleza química del electrolito y electrodos, temperatura, concentraciones, etc.

f) **Protección anódica**

Los óxidos producidos en el ánodo pueden ser capaces de aislarlos del ambiente electrolítico. A medida que ocurre la corrosión puede formarse una capa de óxidos en el ánodo que lo aísla del electrolito. Dependiendo de las características del óxido, la capa depositada es adecuada para la protección.

Por ejemplo los óxidos de hierro no se adhieren al metal por lo que no ofrecen suficiente protección. En cambio los óxidos de aluminio forman una capa firme que se adhiere al aluminio y lo aíslan del electrolito.

También puede imprimirse un sobrepotencial eléctrico al cátodo de modo que los óxidos formados puedan proteger al metal. Algunos materiales, dependiendo de las condiciones del medio, presentan una zona de pasivación por encima de la tensión de equilibrio que reduce la velocidad de corrosión a valores muy bajos.

Normativas

Se ha seleccionado algunas de las normas más importantes sobre corrosión a partir de los organismos que las elaboran y publican, como son: UNE (Norma Española o, ISO (Normas de la Organización Internacional de Normalización):

- **UNE 112-004-94:** Corrosión de metales y aleaciones. Vocabulario.
- **EN-ISO 4540:** Recubrimientos metálicos. Recubrimientos electrolíticos respecto al metal base. Clasificación de las probetas recubiertas electrolíticamente, sometidas a ensayos de corrosión.
- **EN-ISO 7384:** Ensayos de corrosión en atmósfera artificial. Prescripciones generales.
- **UNE 112-17-92:** Recubrimientos metálicos. Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina.
- **EN-ISO 6988:** Recubrimientos metálicos y otros recubrimientos no orgánicos. Ensayo al dióxido de azufre con condensación general de la humedad.



Serie galvánica para metales sumergidos en agua de mar [5]

Magnesio	+Activo
Aleaciones de Magnesio	
Zinc	
Aluminio	
Aleaciones de Aluminio	
Acero galvanizado	
Hierro de fundición	
Acero	
Plomo	
Estaño	
Cobre	
Latón (cobre + zinc)	
Bronce (cobre + estaño)	
Plata	
Oro	
Platino	+Pasivo

Referencias del Anexo C

- [1] PAITAN Quispe, Alvaro. Tema: corrosión de metales. 2009. Ingeniería metalúrgica. Universidad Nacional del Centro del Peru.



- [2] VILELLA Espinosa de los Moteros, Israel J. *Evaluación a la Microestructura y a las Propiedades Mecánicas del Acero Inoxidable 316LS y del Titanio Ti-6Al-4V como Biomateriales, Capítulo V Prueba de corrosión*. 2004.
- [3] GODOY, Luís A. Corrosión. *Mecanica avanzada de materiales*. Universidad de Puerto Rico.
- [4] Sin Autor. *Corrosión*. Sin fecha.
http://docencia.udea.edu.co/cen/electroquimicall/corrosion/corrosion_electroquimica.pdf
- [5] DIONICIO PADILLA, Eusebio, GONZALES REYNOSO, Oswaldo y VEGA GUILLEN, Victor Augusto. *Corrosión interior de conexiones, válvulas en sistemas domésticos de distribución de agua potable*. *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr, dic.* 2000, vol.3, no.6, p.43-46. ISSN 1561-0888.



Anexo D.1 Rodadura de un cilindro sobre un plano inclinado

Supóngase un cilindro rígido de radio R que rueda sin deslizar sobre un plano liso inclinado, figura 9.5, y el movimiento es de rodadura perfecta.

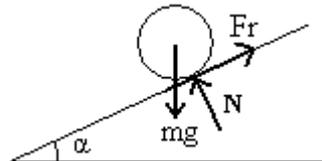


Fig. D.1. Cilindro rodando por un plano inclinado. (Fuente: propia)

Ecuación del movimiento de translación del centro de masa del cilindro (c.m):

$$m \cdot a = mg \cdot \sin \alpha - F_r \quad (\text{Ec.D.1})$$

Ecuación del movimiento de rotación alrededor de un eje que pasa por el c.m.:

$$R \cdot F_r = I \cdot a_w \quad (\text{Ec.D.2})$$

Relación entre los movimientos de translación y rotación si no hay deslizamiento:

$$a = a_w \cdot R \quad (\text{Ec.D.3})$$

La inercia del cilindro respecto al eje que pasa por su centro de masa es:

$$I = \frac{m}{2} R^2 \quad (\text{Ec.D.4})$$

Entonces,

$$a = \frac{2g \sin \alpha}{3} \quad (\text{Ec.D.5})$$

$$F_r = \frac{mg \sin \alpha}{3} \quad (\text{Ec.D.6})$$



$$a_w = \frac{2g \sin \alpha}{3R} \quad (\text{Ec.D.7})$$

La condición de rodadura sin deslizamiento se cumple siempre y cuando la fuerza de roce no supere la fuerza máxima de rozamiento seco.

$$F_r \leq F_s \quad (\text{Ec.D.8})$$

$$F_s = \mu_s N \quad (\text{Ec.D.9})$$

$$F_r \leq \mu_s mg \cos \alpha \quad (\text{Ec.D.10})$$

Entonces, a partir de (Ec.D.6), (Ec.D.8) y (Ec.D.9)

$$\frac{\tan \alpha}{3} \leq \mu_s \quad (\text{Ec.D.11})$$

$$\alpha \leq \arctan(3\mu_s) \quad (\text{Ec.D.12})$$

En el momento que deja de cumplirse la condición (8) empieza el deslizamiento y la ecuación (3) pierde su validez. Si la fuerza de roce cumple la siguiente ecuación,

$$F_r = \mu_d \cdot N = \mu_d mg \cos \alpha \quad (\text{Ec.D.13})$$

Entonces,

$$a = g(\sin \alpha - \mu_d \cos \alpha) \quad (\text{Ec.D.14})$$

$$a_w = \frac{2\mu_d g \cos \alpha}{R} \quad (\text{Ec.D.15})$$

Energía disipada

El movimiento de rodadura pura sin deslizamiento es conservativo, no disipa energía. La fuerza de roce no efectúa ningún trabajo al ser nula la velocidad del punto de contacto entre el cilindro y el plano.

$$E_{mec} = E_{pot} + E_{cin} \quad (\text{Ec.D.16})$$



En cambio, cuando hay deslizamiento existe pérdida de energía ya que la velocidad del punto de contacto no es nula.

$$E_{mec} = E_{pot} + E_{cin} + E_{dis} \quad (\text{Ec.D.17})$$

La variación de flujo provocará que aparezca una fuerza más sobre el sólido imantado opuesta a la propia variación de flujo, como si fuera una fuerza de roce.

El trabajo que efectúa esta fuerza es el que se pretende transformar en trabajo eléctrico.



Anexo D.2 Rodadura de un imán por el interior de una bobina de inclinación fija.

Téngase un cilindro imantado rodando por el interior de una bobina de longitud ilimitada e inclinada α grados respecto la horizontal, figura 9.6.

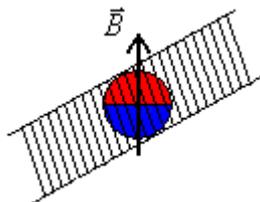


Fig. D.1. Imán cilíndrico rodando por el interior de una Columna de aire oscilante. (Fuente: propia)

Es este caso, sobre el cilindro actúa una nueva fuerza: la fuerza inducida sobre el imán (F_m). Esta fuerza es contraria al movimiento del imán, de igual modo que la fuerza de roce. Además, puede considerarse proporcional a la velocidad de rotación del cilindro. Entonces,

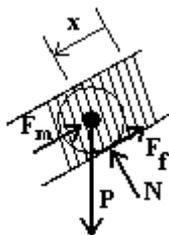


Fig. D.2. Fuerzas que actúan sobre el cilindro. (Fuente: propia)

Ecuación del movimiento de translación del c.m. del cilindro

$$m \cdot a = mg \cdot \sin \alpha - F_r - F_m \quad (\text{Ec.D.18})$$

Ecuación del movimiento de rotación alrededor de un eje que pasa por el c.m,



$$R \cdot Fr = I \cdot a_w \quad (\text{Ec.D.19})$$

Relación entre los movimiento de translación y rotación si no hay deslizamiento

$$a = a_w \cdot R \quad (\text{Ec.D.20})$$

Fuerza electromagnética inducida sobre el cilindro

$$F_m = k \cdot \dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.21})$$

Relación entre a_w y $d\theta/dt$:

$$\frac{d\dot{\theta}}{dt} = a_w \quad (\text{Ec.D.22})$$

La ecuación del movimiento queda:

$$m \cdot R \cdot a_w = mg \cdot \sin \alpha - \frac{I \cdot a_w}{R} - k\dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.23})$$

$$\left(m \cdot R + \frac{I}{R} \right) a_w = mg \cdot \sin \alpha - k\dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.24})$$

La inercia de un cilindro respecto al eje que pasa por su centro de masa es

$$I = \frac{m}{2} R^2 \quad (\text{Ec.D.25})$$

Y operando,

$$\frac{3}{2} m \cdot R \cdot a_w = mg \cdot \sin \alpha - k\dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.26})$$

La parte homogénea de la ecuación diferencial es,

$$\frac{3}{2} m \cdot R \cdot \frac{d\dot{\theta}}{dt} = -k\dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.27})$$

Y su solución,

$$\frac{d\dot{\theta}}{\dot{\theta}} = -\frac{2}{3} \frac{k}{m \cdot R} dt \quad (\text{Ec.D.28})$$



$$\int \frac{d\dot{\theta}}{\dot{\theta}} = -\int \frac{2}{3} \frac{k}{m \cdot R} dt \quad (\text{Ec.D.29})$$

$$\ln \dot{\theta} = -\frac{2}{3} \frac{k}{m \cdot R} t + kte \quad (\text{Ec.D.30})$$

$$\dot{\theta} = -C \cdot e^{\frac{-2}{3} \frac{k}{m \cdot R} t} \quad (\text{Ec.D.31})$$

Solo basta una solución particular al problema. Se sugiere la siguiente:

$$a_w = \ddot{\theta} = 0 \quad (\text{Ec.D.32})$$

$$\dot{\theta} = kte \quad (\text{Ec.D.33})$$

$$\dot{\theta} = \frac{m \cdot g}{k} \cdot \sin \alpha \quad (\text{Ec.D.34})$$

Finalmente, la ecuación general es:

$$\dot{\theta} = \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha - C \cdot e^{\frac{-2}{3} \frac{k}{m \cdot R} t} \quad (\text{Ec.D.35})$$

$$\dot{\theta}(0) = 0 \rightarrow \dot{\theta}(t) = \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha \left(1 - e^{\frac{-2}{3} \frac{k}{m \cdot R} t} \right) \quad (\text{Ec.D.36})$$

$$\dot{\theta}(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} = \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha \quad (\text{Ec.D.37})$$

Puede llegarse a la misma conclusión analizando el problema desde un punto de vista energético. Transcurrido cierto tiempo, el cilindro se mueve a velocidad constante. En efecto, cuando la velocidad del cilindro aumente la fuerza magnética sobre el cilindro también aumentará y se opondrá al aumento de velocidad. En caso que la velocidad se reduzca, la gravedad acelerará el cilindro por ser mayor que la fuerza magnética.

$$\frac{3}{2} m \cdot R \cdot a_w = mg \cdot \sin \alpha - k\dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.38})$$

$$\frac{3}{2} m \cdot R \cdot \frac{d\dot{\theta}}{dt} = mg \cdot \sin \alpha - k\dot{\theta} \quad (\text{Ec.D.39})$$



$$\frac{d\dot{\theta}}{dt} = 0 \rightarrow mg \cdot \sin \alpha = k\dot{\theta} \rightarrow \dot{\theta} = \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha \quad (\text{Ec.D.40})$$

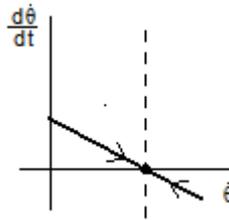


Fig. D.3. Aceleración angular en función de la velocidad angular. (Fuente: propia)

La potencia mecánica realizada por la fuerza magnética transcurrido cierto tiempo es:

$$P_m = F_m \cdot \dot{x} = k \cdot R \cdot \dot{\theta}^2 = \frac{R \cdot (m \cdot g)^2}{k} \sin^2 \alpha \quad (\text{Ec.D.41})$$

Esta potencia corresponde a la potencia eléctrica máxima entre los extremos de la bobina una vez establecido el estado estacionario.

En estado estacionario, la fuerza magnética inducida es inversa a la componente del peso del imán paralela al plano. Nótese que es independiente de k.

$$F_m = k \cdot \dot{\theta} = m \cdot g \cdot \sin \alpha \quad (\text{Ec.D.42})$$

Dado que la velocidad es inversamente proporcional a la constante k, la velocidad en estado estacionario disminuye a medida que k aumenta.

$$\dot{\theta} = \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha \quad (\text{Ec.D.43})$$

Por otro lado, a medida que k aumenta el tiempo necesario para alcanzar el 98% de la velocidad estacionaria disminuye.

$$\dot{\theta}(t_e) = \frac{98}{100} \cdot \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha = \frac{m \cdot g}{k} \sin \alpha \left(1 - e^{-\frac{2}{3} \frac{k}{m \cdot R} t_e} \right) \quad (\text{Ec.D.44})$$

$$\frac{2}{100} = e^{-\frac{2}{3} \frac{k}{m \cdot R} t_e} \rightarrow t_e = -\frac{3 \cdot m \cdot R}{2 \cdot k} \ln 0.02 = 5.87 \cdot \frac{m \cdot R}{k} \quad (\text{Ec.D.45})$$



La masa de imán es otra variable que afecta en la transformación. La velocidad en estado estacionario y la fuerza inducida son proporcionales a la masa del imán. Un aumento de masa conlleva un aumento en la potencia ejercida por la fuerza electromagnética inducida sobre el imán.

$$P_m = \frac{R \cdot (m \cdot g)^2}{k} \sin^2 \alpha \quad (\text{Ec.D.46})$$

Sin embargo, un aumento de masa conlleva también un aumento del tiempo de establecimiento.

La masa y k influyen en la transformación electromagnética.



Anexo E. Mecanismo electromecánico alternativo

El mecanismo consta de un péndulo sujeto a una embarcación, figura E.1.

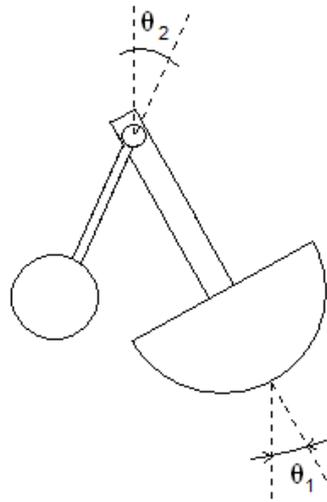


Fig. E.1. Mecanismo de absorción de energía marina. (Fuente: propia)

El esquema del sistema mecánico es el siguiente:

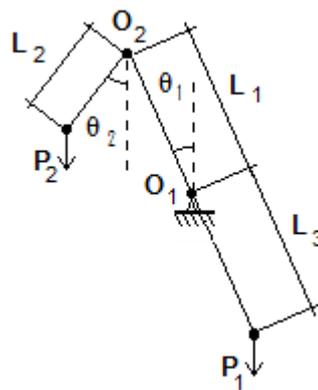


Fig. E.2. Esquema del mecanismo. (Fuente: propia)



Donde,

- O_1 es el punto de giro de la embarcación y O_2 el punto de giro del péndulo
- L_1 es la distancia entre los puntos de giro O_1 y O_2
- L_2 la distancia entre los puntos O_2 y P_2 , el centro de gravedad del péndulo
- L_3 la distancia entre los puntos O_1 y P_1 , el centro de gravedad de la embarcación
- θ_1 el ángulo vertical que forma la embarcación
- θ_2 el ángulo vertical que forma el péndulo
- m_1 la masa de la embarcación
- m_2 la masa del péndulo

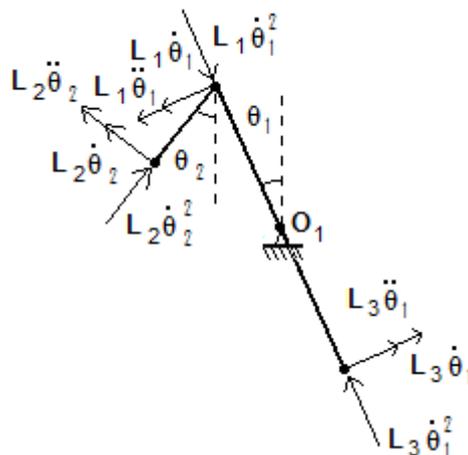


Fig. E.3. Velocidad y aceleración de los extremos de la barras. (Fuente: propia)

Las fuerzas que intervienen en el sistema en condiciones de oscilación libre son las tensiones de las dos barras, el peso de la masa sujeta al péndulo, el peso de la embarcación y las fuerzas de enlace, figura 9.12. Se considera que la masa de las dos barras es despreciable.



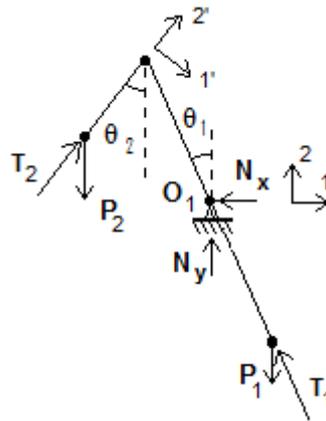


Fig. E.4. Fuerzas del sistema.

(Fuente: propia)

La posición de la masa m_2 respecto al sistema de coordenadas $\{1,2\}$ es:

$$d_{gr} = \begin{pmatrix} -L_1 \sin \theta_1 - L_2 \sin \theta_2 \\ L_1 \cos \theta_1 - L_2 \cos \theta_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.1})$$

Y su velocidad y aceleración:

$$\dot{d}_{gr} = \begin{pmatrix} -L_1 \dot{\theta}_1 \cos \theta_1 - L_2 \dot{\theta}_2 \cos \theta_2 \\ -L_1 \dot{\theta}_1 \sin \theta_1 + L_2 \dot{\theta}_2 \sin \theta_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.2})$$

$$\ddot{d}_{gr} = \begin{pmatrix} -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos \theta_1 + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin \theta_1 - L_2 \ddot{\theta}_2 \cos \theta_2 + L_2 \dot{\theta}_2^2 \sin \theta_2 \\ -L_1 \ddot{\theta}_1 \sin \theta_1 - L_1 \dot{\theta}_1^2 \cos \theta_1 + L_2 \ddot{\theta}_2 \sin \theta_2 + L_2 \dot{\theta}_2^2 \cos \theta_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.3})$$

Aplicando la segunda ley de Newton.

$$\sum f = m_2 \cdot a \quad (\text{Ec.E.4})$$

Entonces, combinado las ecuaciones (Ec.E.3) y (Ec.E.4) se obtiene:

$$\begin{pmatrix} T \sin \theta_2 \\ T \cos \theta_2 - m_2 \cdot g \end{pmatrix} = m_2 \cdot \begin{pmatrix} -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos \theta_1 + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin \theta_1 - L_2 \ddot{\theta}_2 \cos \theta_2 + L_2 \dot{\theta}_2^2 \sin \theta_2 \\ -L_1 \ddot{\theta}_1 \sin \theta_1 - L_1 \dot{\theta}_1^2 \cos \theta_1 + L_2 \ddot{\theta}_2 \sin \theta_2 + L_2 \dot{\theta}_2^2 \cos \theta_2 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.5})$$



Despejando T de las ecuaciones anteriores y operando,

$$g \sin \theta_2 = -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin \theta_1 \cos \theta_2 - L_2 \ddot{\theta}_2 \cos \theta_2 \cos \theta_2 + L_2 \dot{\theta}_2^2 \sin \theta_2 \cos \theta_2 + L_1 \ddot{\theta}_1 \sin \theta_1 \sin \theta_2 + L_1 \dot{\theta}_1^2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 - L_2 \ddot{\theta}_2 \sin \theta_2 \sin \theta_2 - L_2 \dot{\theta}_2^2 \cos \theta_2 \sin \theta_2$$

La ecuación del movimiento libre de la partícula m_2 es:

$$g \sin \theta_2 = -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos(\theta_1 + \theta_2) + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - L_2 \ddot{\theta}_2 \quad (\text{Ec.E.6})$$

La expresión del problema respecto a otro sistema de referencia, uno fijo a la segunda barra {1',2'}, lleva a la misma ecuación:

$$\ddot{d}_{3x'} = \begin{pmatrix} -L_1 \ddot{\theta}_1 \sin(\theta_1 + \theta_2) + L_1 \dot{\theta}_1^2 \cos(\theta_1 + \theta_2) + L_2 \dot{\theta}_2^2 \\ -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos(\theta_1 + \theta_2) + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - L_2 \ddot{\theta}_2 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.7})$$

$$\begin{pmatrix} T - m_2 g \cos \theta_2 \\ m_2 g \sin \theta_2 \end{pmatrix} = m_2 \cdot \begin{pmatrix} -L_1 \ddot{\theta}_1 \sin(\theta_1 + \theta_2) + L_1 \dot{\theta}_1^2 \cos(\theta_1 + \theta_2) + L_2 \dot{\theta}_2^2 \\ -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos(\theta_1 + \theta_2) + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - L_2 \ddot{\theta}_2 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.8})$$

El sistema analizado es energéticamente conservativo. No existe ninguna fuerza que disipe energía y por tanto no hay energía disponible para aprovechar.

Al acoplar al péndulo un generador eléctrico el movimiento pasa a ser amortiguado. La amortiguación permite la transformación de energía.

Ecuación del movimiento amortiguado de la partícula m_2

$$m \cdot g \sin \theta_2 = -L_1 \ddot{\theta}_1 \cos(\theta_1 + \theta_2) + L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - L_2 \ddot{\theta}_2 + k \dot{\theta}_2 \quad (\text{Ec.E.9})$$

Hipótesis

1. El estudio dinámico se realiza considerando que la tierra es un sistema galileano de referencia.
2. El centro de giro de la embarcación no cambia con la oscilación y permanece fijo.
3. La oscilación del péndulo es plana.



Energía del sistema

La energía total del sistema es la suma de energía potencial y cinética de cada partícula.

$$E = E_{cin} + E_{pot} \quad (\text{Ec.E.10})$$

$$E_{pot} = g(m_1 h_1 + m_2 h_2) = V_1 + V_2 = V \quad (\text{Ec.E.11})$$

$$E_{cin} = \frac{1}{2}(m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2) = T_1 + T_2 = T \quad (\text{Ec.E.12})$$

La velocidad de la partícula m_1 es:

$$v_1 = \begin{pmatrix} \dot{\theta}_1 L_3 \cos \theta_1 \\ \dot{\theta}_1 L_3 \sin \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.13})$$

$$v_1^2 = (\dot{\theta}_1 L_3)^2 \quad (\text{Ec.E.14})$$

La energía cinética de la partícula m_1 es:

$$T_1 = \frac{1}{2} m_1 (\dot{\theta}_1 L_3)^2 \quad (\text{Ec.E.15})$$

La energía potencial de la partícula m_1 :

$$V_1 = -m_1 g L_3 \cos \theta_1 \quad (\text{Ec.E.16})$$

La velocidad de la partícula m_2 es:

$$v_2 = \begin{pmatrix} -\dot{\theta}_2 L_2 \cos \theta_2 \\ \dot{\theta}_2 L_2 \sin \theta_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\dot{\theta}_1 L_1 \cos \theta_1 \\ -\dot{\theta}_1 L_1 \sin \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.E.17})$$

$$v_2^2 = (\dot{\theta}_2 L_2)^2 + (\dot{\theta}_1 L_1)^2 + 2\dot{\theta}_1 \dot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2) \quad (\text{Ec.E.18})$$

La energía cinética de la partícula m_2 es:

$$T_2 = \frac{1}{2} m_2 \left[(\dot{\theta}_2 L_2)^2 + (\dot{\theta}_1 L_1)^2 + 2\dot{\theta}_1 \dot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2) \right] \quad (\text{Ec.E.19})$$



La energía potencial de la partícula m_2 :

$$V_2 = m_2 g (L_1 \cos \theta_1 - L_2 \cos \theta_2) \quad (\text{Ec.E.20})$$

Para hallar la ecuación del movimiento se aplica el método de Lagrange.

Lagrangiano

$$L = T - V \quad (\text{Ec.E.21})$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial \theta_i} = 0 \quad (\text{Ec.E.22})$$

$$L = \frac{1}{2} m_2 [(\dot{\theta}_2 L_2)^2 + (\dot{\theta}_1 L_1)^2 + 2 \dot{\theta}_1 \dot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2)] - m_2 g (L_1 \cos \theta_1 - L_2 \cos \theta_2) + \frac{1}{2} m_1 (\dot{\theta}_1 L_3)^2 + m_1 g L_3 \cos \theta_1$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_1} \right) - \frac{\partial L}{\partial \theta_1} = m_2 [\ddot{\theta}_1 L_1^2 + \ddot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2) - \dot{\theta}_2^2 L_1 L_2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - g L_1 \sin \theta_1] + m_1 \ddot{\theta}_1 L_3^2 + m_1 g L_3 \sin \theta_1$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_2} \right) - \frac{\partial L}{\partial \theta_2} = m_2 [\ddot{\theta}_2 L_2^2 + \ddot{\theta}_1 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2) - \dot{\theta}_1^2 L_1 L_2 \sin(\theta_1 + \theta_2) + g L_2 \sin \theta_2]$$

Ecuaciones del movimiento libre:

$$m_2 [\ddot{\theta}_1 L_1^2 + \ddot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2) - \dot{\theta}_2^2 L_1 L_2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - g L_1 \sin \theta_1] + m_1 \ddot{\theta}_1 L_3^2 + m_1 g L_3 \sin \theta_1 = 0 \quad (\text{Ec.E.23})$$

$$g \sin \theta_2 + L_1 \ddot{\theta}_1 \cos(\theta_1 + \theta_2) - L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin(\theta_1 + \theta_2) + L_2 \ddot{\theta}_2 = 0 \quad (\text{Ec.E.24})$$

Ecuaciones del movimiento amortiguado y forzado:

La acción del mar puede modelarse como una fuerza que actúa sobre la embarcación.

$$m_2 [\ddot{\theta}_1 L_1^2 + \ddot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 + \theta_2) - \dot{\theta}_2^2 L_1 L_2 \sin(\theta_1 + \theta_2) - g L_1 \sin \theta_1] + m_1 \ddot{\theta}_1 L_3^2 + m_1 g L_3 \sin \theta_1 = f(t) \quad (\text{Ec.E.25})$$

El amortiguamiento del péndulo afecta a la segunda ecuación del movimiento.

$$g \sin \theta_2 + L_1 \ddot{\theta}_1 \cos(\theta_1 + \theta_2) - L_1 \dot{\theta}_1^2 \sin(\theta_1 + \theta_2) + L_2 \ddot{\theta}_2 + k \dot{\theta}_2 = 0 \quad (\text{Ec.E.26})$$



Anexo F. Movimiento de oscilación de la embarcación

Téngase una embarcación anclada al fondo, por su parte delantera (proa), flotando en la mar. Figura F.1.

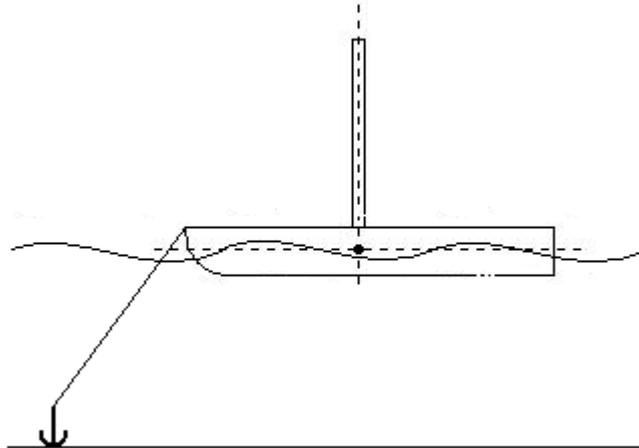


Fig. F.1. Embarcación anclada al fondo. Vista de perfil.
(Fuente: propia)

La embarcación se orientará de manera que ofrezca menor resistencia al avance del agua y viento, considerándose éstas de dirección paralela, figura 9.14.



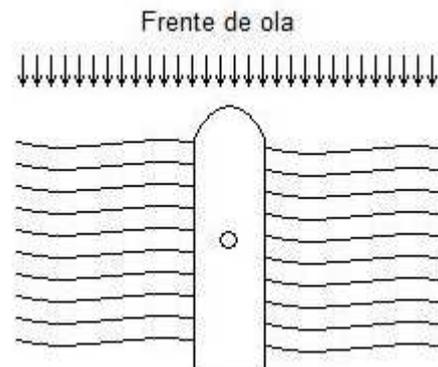


Fig. F.2. Orientación de una embarcación respecto al oleaje en caso que esté anclada al fondo. Vista en planta. (Fuente: propia)

La parte sumergida está afectada por la fuerza de avance hidrodinámico y roce del agua, mientras que la parte emergida se ve afectada por la fuerza del viento.

Las fuerzas de empuje del agua, tensión del cabo y peso también actúan sobre la embarcación.

Las fuerzas ejercidas sobre la embarcación son:

- Fuerza del viento
- Rozamiento del agua
- Fuerza de empuje
- Fuerza del peso
- Tensión del amarre

Fuerza del viento

La parte emergida de la embarcación ofrecerá cierta resistencia al viento. La magnitud y sentido de la fuerza ejercida sobre la embarcación dependerán de la intensidad y dirección del viento.



El viento es un fenómeno variable e impredecible. El cálculo de la fuerza ejercida por el viento sobre la embarcación es un dato difícil de obtener.

Rozamiento del agua

El movimiento relativo entre la embarcación, anclada al fondo, y el oleaje produce una fuerza de roce opuesta al avance del agua. Es decir, existe una fuerza de roce entre la embarcación y el oleaje, la embarcación ofrece resistencia hidrodinámica.

El oleaje es un fenómeno variable e impredecible. El cálculo de la fuerza de roce ejercida por el agua sobre la embarcación es un dato difícil de obtener.

Fuerza de empuje

La variación de nivel del agua a medida que avanza el oleaje se traduce en un movimiento vertical de la embarcación.

Un cuerpo parcial o totalmente sumergido en agua recibe una fuerza de empuje cuya dirección es paralela al peso y de sentido opuesto, Principio de Arquímedes.

El empuje es una fuerza distribuida en toda la superficie del volumen sumergido. De manera simplificada, puede tomarse que el empuje equivale a una fuerza aplicada en el centro de gravedad del volumen de agua desplazado.

La magnitud de la fuerza resultante es igual al peso del volumen de agua desplazado.

$$E = g \cdot V_s \cdot \rho_{H_2O} \quad (\text{Ec.F.1})$$

La condición de flotación es

$$E = P \rightarrow g \cdot V_s \cdot \rho_{H_2O} = g \cdot V_c \cdot \rho_c \quad (\text{Ec.F.2})$$



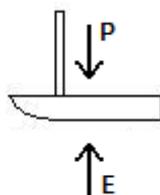


Fig. F.3. Flotación de una embarcación.

(Fuente: propia)

Cuando el nivel del agua sube, respecto al nivel de equilibrio, la fuerza del empuje supera la fuerza del peso, ya que el volumen sumergido aumenta, y la embarcación inicia el movimiento ascendente. En caso contrario, el peso es mayor a la fuerza de empuje y la embarcación desciende.

Además, si las direcciones de las fuerzas equivalentes del peso y del empuje no son coincidentes aparece un cambio de orientación de la embarcación, un giro, debido a par mecánico inducido.

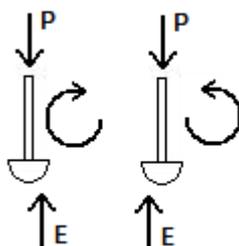


Fig. F.4. Alineación de fuerzas de empuje y peso.

La posición no es estable. (Fuente: propia)

Es decir, la embarcación se situará de manera que la dirección de la recta formada entre el centro de masa de la embarcación y el centro de masa del volumen de agua desplazado sea paralela a la dirección del peso, figura F.4.

El oleaje es un fenómeno variable e impredecible. El cálculo de la fuerza de empuje sobre la embarcación es un dato difícil de obtener.

De manera simplificada, puede decirse que la embarcación mantiene constante el volumen de agua desplazada y compensa el par aparecido. Visto desde una referencia absoluta, la embarcación oscila verticalmente, en la misma medida que varía la altura de la superficie



marina, de modo que se mantenga el volumen de agua desplazada por la embarcación, y se orienta de modo que las fuerzas de empuje y peso sean coincidentes.

Debido a la oscilación continuada de la superficie marina, el volumen sumergido y el centro de masa del volumen de agua desplazado varían dando lugar a variaciones en la magnitud y punto de aplicación de fuerza de empuje equivalente.

Tensión del amarre

El amarre impide que la embarcación escape. Es la única fuerza de reacción pura. Su valor es tal que garantiza las condiciones de enlace.

El cabo transmite las fuerzas entre el ancla, fija al fondo marino, y la embarcación. El enlace entre el ancla y cabo es de tipo rótula esférica y se supone fijo al fondo marino. El enlace entre cabo y embarcación también es de tipo rótula esférica. El cabo es inextensible.

El cabo o cuerda formará cierto ángulo β respecto a la horizontal.

$$\cos \beta = \frac{h}{L} \quad (\text{Ec.F.3})$$

Debido a que el cabo es inextensible, el ángulo β es mayor a medida que aumenta el nivel de agua, figura F.5.

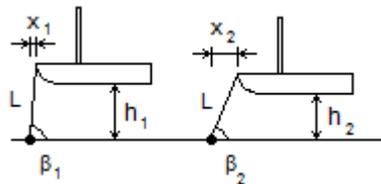


Fig. F.5. Angulo del cabo de amarre respecto al fondo. (Fuente: propia)

Es decir, la embarcación presentará un movimiento hacia delante y atrás a medida que el nivel de agua suba y baje, siempre y cuando el cabo este tensado.

Si el movimiento no es suficientemente rápido, cuando el nivel suba, la tensión del cable puede aumentar considerablemente. La tensión límite de rotura del amarre debe ser



superior a la fuerza de empuje máxima. También deberá analizarse la rotura por fatiga y estiramiento del amarre.

En caso que la embarcación flotara a la deriva la fuerza de amarre sería nula. Este caso no puede llevarse a la práctica ya que supone un peligro para la navegación de otras embarcaciones. Sin embargo, cuando el cabo no esté tensado el comportamiento dinámico de la embarcación corresponderá a un movimiento a la deriva.

Comportamiento dinámico

Dada una situación determinada de las distintas fuerzas externas que actúan sobre la embarcación existe una posición de equilibrio. Es decir, si las fuerzas fueran invariables se llega a una posición de equilibrio de fuerzas y pares sobre la embarcación. Dicha posición y el tiempo de establecimiento dependen de la magnitud y dirección de las fuerzas aplicadas, la forma y peso de la embarcación, posición inicial, etc.

Variaciones en las fuerzas provocan que la posición de equilibrio varíe. Entonces, dinámicamente, el sistema evolucionará de una posición de equilibrio a otra, dando lugar a movimientos de la embarcación.

Debido a que las condiciones externas son continuamente cambiantes el punto de equilibrio también es continuamente cambiante. Es decir, la embarcación nunca permanecerá totalmente inmóvil.

Los posibles movimientos de oscilación de la embarcación son: cabeceo (φ), balanceo (ψ), giro (θ) y traslación en las tres direcciones del espacio, figura F.6.

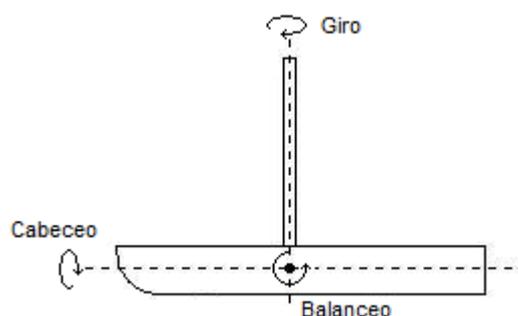


Fig. F.6. Movimientos de oscilación.
(Fuente: propia)



La oscilación corresponde a cambios de orientación de un sistema de referencia fijo a la embarcación. La traslación se debe al movimiento de dicho sistema.

En caso que el centro de oscilación no coincida con el centro de masa, los movimientos de cabeceo, balanceo y giro están acompañados por un movimiento de traslación del centro de masa.

Deberán considerarse distintas hipótesis a fin de simplificar el sistema:

- El frente de avance del oleaje es plano y perpendicular a la embarcación.
- La fuerza del viento y rozamiento del agua son paralelas.
- El cabo está tensado continuamente y su dirección pertenece al plano longitudinal de la embarcación.
- La superficie del mar se comporta como una onda sinusoidal de frente plano cuya longitud de onda es λ y velocidad v .
- La embarcación es simétrica respecto el plano longitudinal.
- El centro de giro de la embarcación no varía con el oleaje.

Sea (x,y) un punto de la superficie marina.

Entonces, la altura Y de la superficie marina en el punto (x,y) , respecto un nivel de referencia absoluto, en un instante t es:

$$Y(x, y, t) = A \sin(kx - wt) \quad (\text{Ec.F.4})$$

La forma de onda es igual en todos los planos y .

A fin de facilitar los cálculos se considera el valor medio de la altura del mar a lo largo de la longitud de la parte sumergida de la embarcación, L .

$$\bar{Y}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L Y(x, t) dx = \frac{1}{L} \int_0^L A \sin(kx - wt) dx = \frac{-A}{kL} \cos(kx - wt) \Big|_0^L = \frac{-A}{kL} (\cos(kL - wt) - \cos(-wt))$$

Si se cumple la siguiente condición, el valor medio es nulo:

$$kL = n \cdot 2\pi \rightarrow \bar{Y}(t) = 0 \quad (\text{Ec.F.5})$$



Por definición,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \text{ donde } \lambda \text{ es la longitud de onda.} \quad (\text{Ec.F.6})$$

Entonces, la condición queda

$$\frac{L}{\lambda} = n \rightarrow \bar{Y}(t) = 0 \quad (\text{Ec.F.7})$$

Es decir, el valor medio de la altura a lo largo de la parte sumergida de la embarcación es nulo si la longitud de integración es un múltiplo entero de la longitud de onda. En este caso, puede decirse que la embarcación no presenta un movimiento vertical de oscilación ya que el volumen desplazado no varía a medida que avanza el oleaje.

En caso que no se cumpla la condición anterior:

$$kL \neq n \cdot 2\pi \quad (\text{Ec.F.8})$$

La altura media es:

$$\bar{Y}(t) = \frac{-A}{kL} (\cos(kL - wt) - \cos(-wt)) \quad (\text{Ec.F.9})$$

Nótese que la función es periódica y su periodo vale:

$$T_s = \frac{2\pi}{w} \quad (\text{Ec.F.10})$$

Bajo estas circunstancias la embarcación presenta un movimiento vertical oscilante y un movimiento de cabeceo. Esto se debe a que la posición de centro de masa del volumen de agua desplazado se mueve longitudinalmente a medida que avanza el oleaje.

El balanceo no existe ya que se supone que la embarcación es simétrica respecto al plano longitudinal y se considera que el avance de frente de onda es perpendicular a la embarcación. Es decir, el oleaje es igual a cada lado de la embarcación.

La magnitud del cabeceo depende de la relación entre λ y L . Si la longitud de la embarcación es inferior a la longitud de onda el movimiento de cabeceo será importante. En cambio, cuanto más larga sea la embarcación el movimiento de cabeceo tendrá menor amplitud.



En realidad, el frente de onda no es recto. Las olas se propagan circularmente, aunque el radio pueda asumirse muy grande. Su dirección tampoco es perfectamente perpendicular a la embarcación. Esto puede modelarse aplicando un desfase de onda a un lado de la embarcación.

En un costado la onda marina es:

$$Y(x, t) = A \sin(kx - wt) \quad (\text{Ec.F.11})$$

Y en el otro:

$$Y'(x, t) = A \sin(kx - wt + \varphi) \quad (\text{Ec.F.12})$$

$$\bar{Y}'(t) = \frac{-A}{kL} (\cos(kL - wt + \varphi) - \cos(-wt + \varphi)) \quad (\text{Ec.F.13})$$

Entonces, la diferencia de alturas a cada lado es:

$$\bar{Y}(t) - \bar{Y}'(t) = \frac{-A}{kL} (\cos(kL - wt) - \cos(-wt)) + \frac{A}{kL} (\cos(kL - wt + \varphi) - \cos(-wt + \varphi))$$

Operando queda,

$$\bar{Y}(t) - \bar{Y}'(t) = \frac{2A}{kL} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \left[\sin\left(-wt + \frac{\varphi}{2}\right) - \sin\left(kL - wt + \frac{\varphi}{2}\right) \right] \quad (\text{Ec.F.14})$$

Nótese que la función es periódica y su periodo vale:

$$T_s = \frac{2\pi}{v} \quad (\text{Ec.F.15})$$

Si la longitud sumergida es un múltiplo entero de la longitud, la diferencia es nula independientemente del desfase.

En caso contrario, la fuerza de empuje a cada lado de la embarcación no es continuamente igual. A mayor desfase de onda mayor diferencia máxima de fuerzas.

La existencia de fuerzas de distinta magnitud en cada costado de la embarcación producirá un movimiento de balanceo.



Si las velocidades de las ondas a cada lado de la embarcación son distintas también se produce un movimiento de balanceo. Igual que en el caso anterior, las alturas medias a cada lado serán diferentes. Se produce el mismo efecto, el balanceo de la embarcación.

La formulación analítica del comportamiento dinámico del sistema es realmente complicada. Sin embargo se sabe que la embarcación se comporta como un sólido rígido que se mueve por el espacio.

De los seis grados de libertad de un sólido en el espacio se considera que la embarcación tiene tres grados poco restringidos: translación vertical, cabeceo y balanceo. Los otros tres, translación en el plano y giro tendrán mayor restricción. La fuerza de amarre y de rozamiento del viento y agua limitan estos movimientos.

De manera simplificada, puede decirse que sobre la embarcación actúan dos fuerzas y un momento.

$$F = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad M = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_3 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.F.16})$$

Y los movimientos posibles:

$$T = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ T_3 \end{pmatrix} \quad M = \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.F.17})$$

Los movimientos θ_1 y θ_2 serán oscilantes.

Imagínese que la mar está totalmente calmada y no hace viento. En estas condiciones la embarcación no oscila. Supóngase que externamente se varía la inclinación θ_1 de su posición de equilibrio. En cada lado de la embarcación actuará una fuerza proporcional al volumen desplazado.

La fuerza de empuje es

$$F = \rho \cdot g \cdot V_{des} \rightarrow F = k \cdot V_{des} \quad (\text{Ec.F.18})$$

Esta expresión es equivalente a la fuerza de un muelle. Es decir, es posible modelar la fuerza de empuje como una fuerza elástica.

El movimiento θ_1 puede modelarse de la siguiente forma:



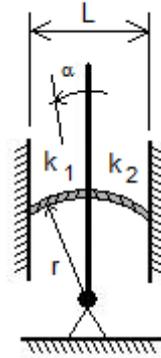


Fig. F.7. Modelo del movimiento de cabeceo de la embarcación. (Fuente: propia)

La barra representa la embarcación. El centro de masa de la barra se encuentra a distancia l del punto de giro.

Los pares en el punto de giro de la barra son:

$$M_1 = r \cdot k_1 \cdot (\alpha_n^1 - \alpha) \quad (\text{Ec.F.19})$$

$$M_2 = r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha - \alpha_n^2) \quad (\text{Ec.F.20})$$

$$M_p = l \cdot mg \cdot \sin\left(\frac{\psi}{2} - \alpha\right) \quad (\text{Ec.F.21})$$

Donde α_n^1 y α_n^2 son los ángulos de longitud natural de los muelles y

$$\tan \frac{\psi}{2} = \frac{L}{2 \cdot r} \quad (\text{Ec.F.22})$$

En situación de equilibrio

$$M_1 + M_2 = M_p \quad (\text{Ec.F.23})$$

Entonces,

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha_{eq} - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha_{eq} - \alpha_n^2) = l \cdot mg \cdot \sin\left(\frac{\psi}{2} - \alpha_{eq}\right) \quad (\text{Ec.F.24})$$



$$\alpha \approx \frac{\psi}{2} \rightarrow \sin\left(\frac{\psi}{2} - \alpha\right) = \frac{\psi}{2} - \alpha \quad (\text{Ec.F.25})$$

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha_{eq} - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha_{eq} - \alpha_n^2) = mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha_{eq}\right) \quad (\text{Ec.F.26})$$

Si se cumplen las siguientes condiciones:

$$\alpha_n^1 = \alpha_n^2 = \frac{\psi}{2} \quad (\text{Ec.F.27})$$

$$k_1 = k_2 \quad (\text{Ec.F.28})$$

$$r \cdot k_1 \cdot \left(\alpha_{eq} - \frac{\psi}{2}\right) + r \cdot k_1 \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha_{eq}\right) = l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha_{eq}\right) \quad (\text{Ec.F.29})$$

Entonces la posición de equilibrio es:

$$\alpha_{eq} = \frac{\psi}{2} \quad (\text{Ec.F.30})$$

Si $m \leq \frac{r \cdot k}{l \cdot g}$, la posición de equilibrio es estable. En caso contrario la posición es inestable.

Supóngase ahora que actúa una par exterior constante en el punto de giro de la barra.

Entonces,

$$M_1 + M_2 = M_p + M_{ext} \quad (\text{Ec.F.31})$$

Existen dos casos:

$$|M_{ext}| < |M_1^{\max}| + |M_2^{\max}| - |M_p| \rightarrow 0 < \alpha_{eq} < \psi \quad (\text{Ec.F.32})$$

$$|M_{ext}| > |M_1^{\max}| + |M_2^{\max}| - |M_p| \rightarrow \alpha_{eq} = 0 \text{ ó } \alpha_{eq} = \psi \quad (\text{Ec.F.33})$$

Ecuación dinámica del movimiento libre:

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha - \alpha_n^2) + l \cdot mg \cdot \sin\left(\frac{\psi}{2} - \alpha\right) = I \cdot \ddot{\alpha} \quad (\text{Ec.F.34})$$



$$\alpha \approx \frac{\psi}{2} \rightarrow \sin\left(\frac{\psi}{2} - \alpha\right) = \frac{\psi}{2} - \alpha \quad (\text{Ec.F.35})$$

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha - \alpha_n^2) + l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha\right) = -I \cdot \ddot{\alpha} \quad (\text{Ec.F.36})$$

Si

$$\alpha_n^1 = \alpha_n^2 = \frac{\psi}{2}$$

$$k_1 = k_2$$

Entonces,

$$l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha\right) = -I \ddot{\alpha} \quad (\text{Ec.F.37})$$

$$\beta = \frac{\psi}{2} - \alpha \rightarrow \ddot{\beta} = \ddot{\alpha} \quad (\text{Ec.F.38})$$

$$l \cdot mg \cdot \beta = -I \ddot{\beta} \quad (\text{Ec.F.39})$$

La solución de la ecuación es:

$$\beta(t) = \beta_0 \cos\left(\sqrt{\frac{l \cdot mg}{I}} t\right) \quad (\text{Ec.F.40})$$

Si se supone que toda la masa de la barra está concentrada en su centro de gravedad

$$I = ml^2 \quad (\text{Ec.F.41})$$

Entonces,

$$\beta(t) = \beta_0 \cos\left(\sqrt{\frac{g}{l}} t\right) \quad (\text{Ec.F.42})$$

$$\alpha(t) = \frac{\psi}{2} - \left(\frac{\psi}{2} - \alpha_0\right) \cos\left(\sqrt{\frac{g}{l}} t\right) \quad (\text{Ec.F.43})$$



El movimiento resultante es sinusoidal.

La frecuencia angular del movimiento es:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (\text{Ec.F.44})$$

En caso que

$$\alpha_n^1 \neq \alpha_n^2 \neq \frac{\psi}{2}$$

$$k_1 \neq k_2$$

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha - \alpha_n^2) + l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha \right) = -I \cdot \ddot{\alpha} \quad (\text{Ec.F.45})$$

$$\left(mg \frac{1}{2} + r \cdot k_1 \right) \cdot \psi - r \cdot k_1 \alpha_n^1 - r \cdot k_2 \alpha_n^2 + (r \cdot k_1 + r \cdot k_2 - l \cdot mg) \cdot \alpha + I \cdot \ddot{\alpha} = 0 \quad (\text{Ec.F.46})$$

La ecuación característica es:

$$(r \cdot k_1 + r \cdot k_2 - l \cdot mg) + I \cdot y^2 = 0 \quad (\text{Ec.F.47})$$

Y las raíces son:

$$y = \pm \sqrt{\frac{l \cdot mg - r \cdot (k_1 + k_2)}{I}} \quad (\text{Ec.F.48})$$

Existen tres casos posibles:

a) Movimiento de caída a aceleración variable: $l \cdot mg - r \cdot (k_1 + k_2) > 0$

$$\text{Solución: } \alpha(t) = c_1 \cdot e^{\sqrt{\frac{l \cdot mg - r \cdot (k_1 + k_2)}{ml^2}} t} + c_2 \cdot e^{-\sqrt{\frac{l \cdot mg - r \cdot (k_1 + k_2)}{ml^2}} t} \quad (\text{Ec.F.49})$$

b) caída a aceleración constante: $l \cdot mg - r \cdot (k_1 + k_2) = 0$

$$\text{Solución: } \alpha(t) = c_1 + c_2 \cdot t + \frac{a}{2} t^2 \quad (\text{Ec.F.50})$$



c) oscilación alrededor de un punto de equilibrio: $l \cdot mg - r \cdot (k_1 + k_2) < 0$

$$\text{Solución: } \alpha(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{Ec.F.51})$$

Para el caso c) la ecuación del movimiento tiene la forma:

$$a + b \cdot \beta + \ddot{\beta} = 0 \quad (\text{Ec.F.52})$$

Si se practica el siguiente cambio de variable:

$$\xi = a + b \cdot \beta \quad (\text{Ec.F.53})$$

La ecuación queda:

$$\xi + \frac{1}{b} \ddot{\beta} = 0 \quad (\text{Ec.F.54})$$

Esta ecuación se resuelve de la misma forma que antes. El comportamiento dinámico es idéntico al del caso anterior aunque la frecuencia y posición de equilibrio son distintas.

Por otro lado, el agua produce una fuerza de roce proporcional a la velocidad angular, proporcional a la velocidad de entrada y salida.

$$f_r = k \cdot \dot{\theta} \quad (\text{Ec.F.55})$$

Esta expresión es equivalente a la fuerza de un amortiguador.

Entonces, un modelo más realista del comportamiento dinámico de la embarcación es:

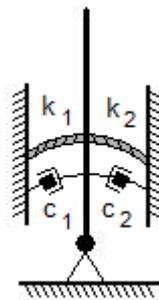


Fig. F.8. Modelo de movimiento amortiguado.

(Fuente: propia)



En ausencia de oleaje y fuerzas exteriores el movimiento de la embarcación corresponde a un movimiento amortiguado hasta la posición de equilibrio. El factor de amortiguamiento depende del coeficiente de rozamiento.

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha - \alpha_n^2) + l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha \right) + r \cdot c_1 \cdot \dot{\alpha} + r \cdot c_2 \cdot \dot{\alpha} = -I \cdot \ddot{\alpha}$$

De manera general puede decirse que $c_1 = c_2 = c$.

Entonces, si

$$\alpha_n^1 = \alpha_n^2 = \frac{\psi}{2}$$

$$k_1 = k_2$$

La ecuación dinámica es:

$$l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha \right) + r \cdot 2c \cdot \dot{\alpha} = -I \cdot \ddot{\alpha} \quad (\text{Ec.F.56})$$

$$l \cdot mg \cdot \beta + r \cdot 2c \cdot \dot{\beta} = -I \cdot \ddot{\beta} \quad (\text{Ec.F.57})$$

$$\frac{l \cdot mg}{I} \cdot \beta + \frac{r \cdot 2c}{I} \cdot \dot{\beta} + \ddot{\beta} = 0 \quad (\text{Ec.F.58})$$

Las raíces de la ecuación característica son:

$$\frac{l \cdot mg}{I} + \frac{r \cdot 2c}{I} \cdot y + y^2 = 0 \rightarrow y = \frac{-\frac{r \cdot 2c}{I} \pm \sqrt{\frac{4c^2 r^2}{I^2} - 4 \frac{l \cdot mg}{I}}}{2} = -\frac{r \cdot c}{I} \pm \sqrt{\frac{c^2 r^2}{I^2} - \frac{l \cdot mg}{I}}$$

$$y = -\lambda \pm \sqrt{\lambda^2 - w_p^2} \quad (\text{Ec.F.59})$$

$$\lambda = \frac{r \cdot c}{I} \quad (\text{Ec.F.60})$$



Existen tres casos posibles:

a) Movimiento sobreamortiguado: $\lambda^2 - w_p^2 > 0$

b) Movimiento crítico: $\lambda^2 - w_p^2 = 0$

c) Movimiento subamortiguado: $\lambda^2 - w_p^2 < 0$

Los movimientos a) y b) no son oscilantes. El único movimiento oscilante es c).

Si se supone que toda la masa de la barra está concentrada en su centro de gravedad

$$I = ml^2$$

Entonces,

$$w_p^2 = \frac{l \cdot mg}{I} = \frac{g}{l} = w_0^2$$

$$\lambda = \frac{r \cdot c}{I} = \frac{r \cdot c}{m \cdot l^2}$$

$$\lambda^2 - w_0^2 < 0 \rightarrow m > \frac{r \cdot c}{l \cdot \sqrt{gl}} \quad (\text{Ec.F.61})$$

La solución del movimiento subamortiguado es de la forma:

$$\beta = Ae^{-at} \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{Ec.F.62})$$

$$\omega^2 = w_0^2 - \frac{r^2 \cdot c^2}{l^2} \quad (\text{Ec.F.63})$$

Por ahora la embarcación solo tiene un grado de libertad. Sin embargo, la embarcación puede moverse verticalmente. Se añade un grado de libertad al modelo:



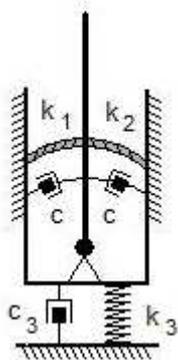


Fig. F.9. Movimiento de cabeceo con oscilación vertical.

(Fuente: propia)

Las ecuaciones dinámicas se determinarían de manera parecida al caso anterior. El resultado son dos ecuaciones de movimiento: una para θ_1 y otra para T_3 .

La variación de oleaje puede modelarse como una par exterior de carácter oscilante. Por tanto, el movimiento de la embarcación corresponde a un movimiento forzado con amortiguamiento.

En ausencia de movimiento vertical la ecuación dinámica es:

$$r \cdot k_1 \cdot (\alpha - \alpha_n^1) + r \cdot k_2 \cdot (\psi - \alpha - \alpha_n^2) + l \cdot mg \cdot \left(\frac{\psi}{2} - \alpha \right) + r \cdot c_1 \cdot \dot{\alpha} + r \cdot c_2 \cdot \dot{\psi} = -I \cdot \ddot{\alpha} + M_{ext}$$

La solución del sistema forzado parte del sistema amortiguado. Pues el sistema amortiguado es la solución homogénea del sistema forzado. Entonces solo es necesario encontrar una solución particular.

$$\alpha(t) = \alpha_{amort}(t) + \alpha_{part} \quad (\text{Ec.F.64})$$

El inconveniente es que la ecuación de movimiento forzado es irresoluble ya que se desconoce por completo la fuerza externa. Sin embargo, es interesante estudiar el caso

$$M_{ext} = M_0 \cos(w_s t) \quad (\text{Ec.F.65})$$

Una solución particular es:

$$\alpha_{part} = k \cdot \cos(w_s t + \phi) \quad (\text{Ec.F.66})$$



Si la fuerza es sinusoidal, puede producirse un movimiento de resonancia. La resonancia aparece cuando la constante de amortiguamiento es pequeña y la frecuencia de la fuerza exterior se aproxima a la frecuencia natural. Bajo estas condiciones el módulo de la solución particular es muy elevado.

La condición de resonancia es:

$$c \ll 1$$

$$w_s \approx w_0 = \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (\text{Ec.F.67})$$

Entonces, si la posición del centro de masa de la barra es tal que la frecuencia natural de vibración es igual a la frecuencia de la fuerza exterior el movimiento presenta resonancia.

Errores de modelado

El modelo analizado es plano. Sin embargo, la oscilación de la embarcación no es plana. Debería procederse de manara parecida para modelar el movimiento θ_2 .

No obstante, en determinados casos la oscilación θ_2 es de poca amplitud y puede asumirse que la oscilación de la embarcación es plana. En estos casos el modelo analizado se aproxima al comportamiento del sistema.

Por otro lado, un modelo más fiel del comportamiento real debería incluir la variación de las constantes de los muelles y de los amortiguadores y de las longitudes naturales en función del oleaje.

La ecuación del movimiento no forzado, en caso que las constantes y longitudes naturales sean constantes pero distintas, es de la forma:

$$a + b \cdot \beta + c \cdot \dot{\beta} + \ddot{\beta} = 0 \quad (\text{Ec.F.68})$$

Si se hace un cambio:

$$\xi = a + b \cdot \beta \quad (\text{Ec.F.69})$$

Entonces,

$$\xi + \frac{c}{b} \dot{\xi} + \frac{1}{b} \ddot{\xi} = 0 \quad (\text{Ec.F.70})$$

La solución de esta ecuación se obtiene de la misma forma que los casos anteriores.



Anexo G. Ecuación del péndulo doble libre sin amortiguamiento

Téngase un péndulo suspendido del techo en cuyo extremo se suspende otro péndulo, figura 9.22.

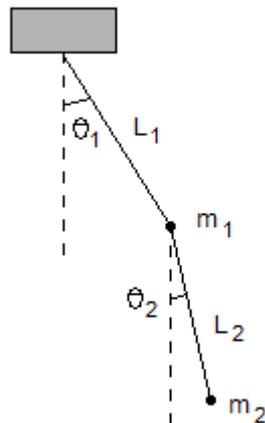


Fig. G.1. Esquema del péndulo doble.

(Fuente: propia)

La energía total del sistema es la suma de las energías de las partículas suspendidas m_1 y m_2 .

$$E_{tot} = E_1 + E_2 \quad (\text{Ec.G.1})$$

Donde,

$$E_1 = T_1 + V_1 \quad (\text{Ec.G.2})$$

$$E_2 = T_2 + V_2 \quad (\text{Ec.G.3})$$



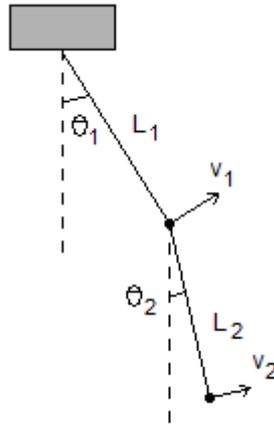


Fig. G.2. Velocidad de los extremos de las barras.
(Fuente: propia)

La energía potencial de cada partícula es:

$$V_1 = -m_1 L_1 g \cos \theta_1 \quad (\text{Ec.G.4})$$

$$V_2 = -m_2 g (L_1 \cos \theta_1 + L_2 \cos \theta_2) \quad (\text{Ec.G.5})$$

Y su velocidad,

$$v_1 = \begin{pmatrix} \dot{\theta}_1 L_1 \cos \theta_1 \\ \dot{\theta}_1 L_1 \sin \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.G.6})$$

$$v_2 = \begin{pmatrix} \dot{\theta}_2 L_2 \cos \theta_2 \\ \dot{\theta}_2 L_2 \sin \theta_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \dot{\theta}_1 L_1 \cos \theta_1 \\ \dot{\theta}_1 L_1 \sin \theta_1 \end{pmatrix} \quad (\text{Ec.G.7})$$

$$v_1^2 = (\dot{\theta}_1 L_1)^2 \quad (\text{Ec.G.8})$$

$$v_2^2 = (\dot{\theta}_1 L_1)^2 + (\dot{\theta}_2 L_2)^2 + 2\dot{\theta}_1 \dot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 - \theta_2) \quad (\text{Ec.G.9})$$

Entonces, la energía cinética queda como sigue:

$$T_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 (\dot{\theta}_1 L_1)^2 \quad (\text{Ec.G.10})$$



$$T_2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_2 (\dot{\theta}_1 L_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (\dot{\theta}_2 L_2)^2 + m_2 \dot{\theta}_1 \dot{\theta}_2 L_1 L_2 \cos(\theta_1 - \theta_2) \quad (\text{Ec.G.11})$$

Asumiendo que los ángulos θ_1 y θ_2 son pequeños se sustituyen las funciones trigonométricas por los dos primeros términos de su desarrollo en Serie de Taylor.

$$\sin \theta \approx \theta \quad (\text{Ec.G.12})$$

$$\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2} \quad (\text{Ec.G.13})$$

Entonces,

$$V = V_1 + V_2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) g L_1 \theta_1^2 + \frac{1}{2} m_2 g L_2 \theta_2^2 + kte \quad (\text{Ec.G.14})$$

$$T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\dot{\theta}_1 L_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (\dot{\theta}_2 L_2)^2 + m_2 \dot{\theta}_1 \dot{\theta}_2 L_1 L_2 \quad (\text{Ec.G.15})$$

Se aplica el método de Lagrange-Euler para determinar la ecuación del movimiento.

$$L = T - V \quad (\text{Ec.G.16})$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial \theta_i} = 0 \quad (\text{Ec.G.17})$$

Entonces,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_1} = (m_1 + m_2) L_1^2 \dot{\theta}_1 + m_2 L_1 L_2 \dot{\theta}_2 \quad (\text{Ec.G.18})$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_1} \right) = (m_1 + m_2) L_1^2 \ddot{\theta}_1 + m_2 L_1 L_2 \ddot{\theta}_2 \quad (\text{Ec.G.19})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_2} = m_2 L_2^2 \dot{\theta}_2 + m_2 L_1 L_2 \dot{\theta}_1 \quad (\text{Ec.G.20})$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}_2} \right) = m_2 L_2^2 \ddot{\theta}_2 + m_2 L_1 L_2 \ddot{\theta}_1 \quad (\text{Ec.G.21})$$



$$\frac{\partial L}{\partial \theta_1} = -(m_1 + m_2)gL_1\theta_1 \quad (\text{Ec.G.22})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \theta_2} = -m_2gL_2\theta_2 \quad (\text{Ec.G.23})$$

Las ecuaciones del movimiento son:

$$(m_1 + m_2)L_1\ddot{\theta}_1 + m_2L_2\ddot{\theta}_2 + (m_1 + m_2)g\theta_1 = 0 \quad (\text{Ec.G.24})$$

$$L_2\ddot{\theta}_2 + L_1\ddot{\theta}_1 + g\theta_2 = 0 \quad (\text{Ec.G.25})$$

Y sus derivadas segundas:

$$(m_1 + m_2)L_1 \frac{d^4\theta_1}{dt^4} + m_2L_2 \frac{d^4\theta_2}{dt^4} + (m_1 + m_2)g \frac{d^2\theta_1}{dt^2} = 0 \quad (\text{Ec.G.26})$$

$$L_2 \frac{d^4\theta_2}{dt^4} + L_1 \frac{d^4\theta_1}{dt^4} + g \frac{d^2\theta_2}{dt^2} = 0 \quad (\text{Ec.G.27})$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación diferencial de cuarto orden en θ_1 :

$$m_1L_1 \frac{d^4\theta_1}{dt^4} + (m_1 + m_2)g \left(1 + \frac{L_1}{L_2}\right) \frac{d^2\theta_1}{dt^2} + \frac{(m_1 + m_2)g^2}{L_2} \theta_1 = 0 \quad (\text{Ec.G.28})$$

Y la ecuación diferencial de cuarto orden en θ_2 :

$$m_1L_2 \frac{d^4\theta_2}{dt^4} + (m_1 + m_2)g \left(\frac{L_2}{L_1} + 1\right) \frac{d^2\theta_2}{dt^2} + (m_1 + m_2) \frac{g^2}{L_1} \theta_2 = 0$$



Anexo H. El Cloro

Descripción

Gas amarillo verdoso a las condiciones estándar más denso que el aire y de olor acre. Existen dos isótopos de cloro en la naturaleza, Cl^{35} y Cl^{37} .

Propiedades principales

- Fórmula química: Cl_2
- Peso molecular: 70'91 gramos/mol.
- Tipo de enlace Cl-Cl: covalente
- Energía de formación del enlace Cl-Cl: 242 KJ/mol
- Estado a 20 °C y 1 atm: gaseoso
- Temperatura crítica: 417 K (144 °C)
- Presión crítica: 77 bares.
- Temperatura de ebullición a 1 atm: 172 K (-101 °C)
- Presión de saturación a 20 °C: 6'4 bar
- Solubilidad en agua a 20 °C y 1 atm: 7'29 gr/litro agua
- Toxicidad muy elevada
- El cloro húmedo, cloro en presencia de vapor de agua, es muy corrosivo.

Peligros

1. Explosión: riesgo de explosión en presencia de sustancias combustibles. Mezclas explosivas.
2. Incendio: el cloro es un gas no inflamable pero facilita la combustión de otras sustancias. No poner en contacto directo con el agua en caso de incendio.
3. Reacciones químicas: forma mezclas explosivas con el hidrógeno y otros gases inflamables.



4. Exposición: la sustancia puede absorberse por inhalación y contacto. El contacto con cloro líquido puede ocasionar congelaciones. Provoca irritación, quemaduras y ceguera por contacto directo. Puede causar la muerte y enfermedades crónicas.
5. Impacto ambiental: especialmente dañino para los organismos que habitan en el agua.

Normas de Seguridad

- CAS 7782-50-5
- UN 1017
- ICSC 0126

Referencias del Anexo H

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo.
- LennTech.
- Universidad Autónoma de Madrid.
<http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/cl.html>
- GRACIA Mora, Jesús. Parametros de enlace. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.



Anexo I. El Hidróxido de Sodio

Descripción:

Sólido cristalino inodoro de color blanco a la temperatura ordinaria. Sustancia altamente tóxica.

Principales propiedades:

- Fórmula química: NaOH
- Peso molecular: 33'99 gramos/mol.
- Energía de formación del enlace Na-OH: - 425 KJ/mol
- Estado a 20 °C y 1 atm: sólido
- Densidad: 2100 Kg/m³
- Temperatura de fusión a 1 atm: 596 K (323 °C)
- Solubilidad en agua a 20 °C y 1 atm: 111 gr/litro agua
- Capaz de absorber humedad del aire
- Toxicidad muy elevada.

Peligros:

1. Explosión: no es explosivo.
2. Incendios: el hidróxido de sodio no es combustible. En contacto con el agua puede general el calor suficiente para producir la ignición de sustancias combustibles cercanas.
3. Reacciones químicas:
4. Exposición: en estado sólido puede producir quemaduras severas. Soluciones con un contenido inferior al 2% son irritantes al contacto con la piel y ojos. Concentraciones mayores producen quemaduras, graves a partir de 5% en concentración. Puede causar la muerte y enfermedades crónicas por ingestión e inhalación de partículas suspendidas.



5. Impacto ambiental: nocivo para la vida acuática.

Normas de Seguridad:

- Sólido: UN 1823, CAS 1310-73-2
- Solución: UN 1824

Referencias del Anexo I

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo.
- Wikipedia.. http://es.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_sodio



Anexo J. El hidrógeno

Descripción

En condiciones normales es un gas más ligero que el aire, incoloro, inodoro e insípido. Existen tres isótopos de hidrógeno en la naturaleza: propio (99'98 %), deuterio (0'02%) y tritio (muy poco abundante).

Propiedades principales

- Fórmula química: H₂
- Peso molecular: 2'01 gramos/mol.
- Tipo de enlace H-H: covalente
- Energía de formación del enlace H-H: 436 KJ/mol
- Estado a 20 °C y 1 atm: gaseoso
- Densidad a 20 °C y 1 atm: 0'08 kg/m³
- Temperatura crítica: 33 K (-240 °C)
- Presión crítica: 13 bares.
- Temperatura de ebullición a 1 atm: 20 K (-253 °C)
- Densidad del líquido saturado a -253 °C y 1 atm: 73'97 kg/m³
- Solubilidad en agua a 20 °C y 1 atm: 0'018 ml/gramo
- Poder calorífico inferior: 120 MJ/Kg (33'3 kWh/kg)
- No es tóxico
- No representa ningún daño para el medioambiente

Peligros:

1. Explosión: las mezclas de aire e hidrógeno son altamente explosivas.



2. Incendios: el hidrógeno es muy inflamable. Llama casi invisible. El fuego puede apagarse con agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono y halón.
3. Reacciones químicas: reacciona violentamente con cloro, flúor y oxidantes fuertes originando peligro de explosión e incendio.
4. Exposición: el hidrógeno no está considerado un gas tóxico, aunque puede causar la muerte por asfixia. Congelación por contacto con hidrógeno líquido. Peligro por salida a presión.
5. Impacto ambiental: no causa daños al medioambiente.

Normas de Seguridad:

- Hidrógeno licuado : ICSC 0001, CE 001-001-00-9, CAS 1333-74-0
- Hidrógeno comprimido : UN 1049

Referencias del Anexo J

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo.
- LennTech.
- Universidad de Castilla-La Mancha.
http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/Inorganica/Tema5/tabla_hidrogeno.pdf
- Universidad Autónoma de Madrid.
<http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/h.html>



Anexo K. El Oxígeno

Descripción

En condiciones normales es un gas más pesado que el aire, incoloro, inodoro e insípido. Existe otro isótopo denominado ozono.

Propiedades principales

- Fórmula química: O_2
- Peso molecular: 31'99 gramos/mol.
- Tipo de enlace O=O: covalente doble
- Energía de formación del enlace O=O: 498 KJ/mol
- Estado a 20 °C y 1 atm: gaseoso
- Densidad a 20 °C y 1 atm: 1'42 kg/m³
- Temperatura crítica: 155 K (-118 °C)
- Presión crítica: 50 bares.
- Temperatura de ebullición a 1 atm: 90 K (-183 °C)
- Densidad del líquido saturado a -183 °C y 1 atm: 1148 kg/m³
- Solubilidad en agua a 20 °C y 1 atm: 0'030 ml/gramo
- Gas oxidante. Reacciona con la mayoría de metales para formar óxidos metálicos.
- No es tóxico a bajas concentraciones
- No plantea peligro para el medioambiente

Peligros:

1. Explosión: las mezclas de oxígeno y combustibles son altamente explosivas.
2. Incendios: el oxígeno mantiene la combustión. Llama casi invisible. El fuego puede apagarse con agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono y halón.



3. Reacciones químicas: puede reaccionar violentamente produciendo atmósferas explosivas y calor.
4. Exposición: el oxígeno no está considerado un gas tóxico a bajas concentraciones. La exposición prolongada de concentraciones superiores al 75% puede causar la muerte. Riesgo de congelamiento por contacto del líquido.
5. Impacto ambiental: no causa daños en medioambiente.

Normas de seguridad:

- ICSC 1038
- CAS 7782-44-7
- UN 1072

Referencias del Anexo K

- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo.
- LennTech.
- ChemistryExplained. <http://www.chemistryexplained.com/elements/L-P/Oxygen.html>
- Universidad Autónoma de Madrid. <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/sinmarcos/elementos/o.html>



Anexo L. Rendimiento de la transformación de la energía undimotriz a energía química en forma de hidrógeno

La transformación energética total se realiza en cuatro etapas:

- Absorción de la energía mecánica de oleaje
- Transformación a energía eléctrica
- Producción de hidrógeno y otros derivados
- Acumulación de productos

Y cada una de las cuales tiene su propio rendimiento.

El rendimiento de la primera etapa es:

$$\eta_{mec} = \frac{W_{embar}}{W_{oleaje}} \quad (\text{Ec.L.1})$$

El término W_{oleaje} corresponde a la energía mecánica aportada por el oleaje. Es un parámetro de entrada que no puede controlarse. W_{embar} es la parte de energía mecánica captada por la embarcación.

El rendimiento de la segunda etapa es:

$$\eta_{elec} = \frac{W_{elec}}{W_{embar}} \quad (\text{Ec.L.2})$$

W_{elec} es la energía eléctrica obtenida en la transformación electromecánica.

El rendimiento de la tercera etapa es:

$$\eta_{hid} = \frac{W_{hid}}{W_{elec}} \quad (\text{Ec.L.3})$$

Donde W_{hid} es el equivalente energético de la cantidad de hidrógeno producido.



El rendimiento de la cuarta etapa es:

$$\eta_{acum} = \frac{W_{hid}}{W_{hid} + W_{eq}} \quad (\text{Ec.L.4})$$

Los sistemas de almacenamiento por compresión volumétrica y refrigeración consumen energía. El término W_{eq} corresponde a la energía equivalente en hidrógeno de la energía consumida.

Prioridad de rendimientos

El rendimiento total se divide en dos grupos: rendimiento de absorción de la energía del oleaje, formado por el rendimiento de las etapas 1 y 2, y rendimiento de producción de hidrógeno y otros productos, etapas 3 y 4.

La energía máxima disponible es la energía transportada por el oleaje. Por tanto, el rendimiento de absorción es el rendimiento de mayor prioridad. Es decir, el mecanismo móvil (embarcación, imán, péndulo, etc.) debe captar la máxima cantidad posible de la energía mecánica transportada por el oleaje y transformarla en electricidad sin pérdidas.

La transformación electromecánica está sujeta a pérdidas mecánicas por fricción y pérdidas electromagnéticas por efecto Joule y otros fenómenos como la dispersión magnética, distorsión de flujo, etc.



Anexo M. Energía del oleaje

La potencia de una ola real tiene la siguiente forma [1]:

$$P = \alpha \cdot H_s^2 T_p \quad (\text{Ec.M.1})$$

Donde H_s es altura significativa de la ola medida en metros, T_p el periodo promedio en segundos y la potencia se mide en kilowatios por metro de ancho de frente de ola.

El parámetro α depende de la profundidad, frecuencia, velocidad y tipo de ola. En aguas profundas este factor oscila entre 0'45 y 0'65 [2].

La tabla siguiente muestra la potencia del oleaje en kilowatios por metro en función de la altura significativa y periodo promedio de oleaje para $\alpha=0'45$.

	Periodo (s)								
	4	6	8	10	12	14	16	18	
1	1,8	2,7	3,6	4,5	5,4	6,3	7,2	8,1	
2	7,2	10,8	14,4	18	21,6	25,2	28,8	32,4	
3	16,2	24,3	32,4	40,5	48,6	56,7	64,8	72,9	
4	28,8	43,2	57,6	72	86,4	100,8	115,2	129,6	
5	45	67,5	90	112,5	135	157,5	180	202,5	
6	64,8	97,2	129,6	162	194,4	226,8	259,2	291,6	
7	88,2	132,3	176,4	220,5	264,6	308,7	352,8	396,9	
8	115,2	172,8	230,4	288	345,6	403,2	460,8	518,4	
9	145,8	218,7	291,6	364,5	437,4	510,3	583,2	656,1	
10	180	270	360	450	540	630	720	810	

Tabla 6. Potencia del oleaje por metro en función de la altura y periodo



No obstante, las condiciones de altura y frecuencia son cambiantes. A partir de la distribución de altura y periodo de olas a lo largo de un año puede calcularse el la potencia total trasportada por el oleaje.

Existen bancos de datos de valores históricos de altura y frecuencia del oleaje. Los datos históricos de oleaje para España pueden consultarse en la red de Puertos del Estado.

Los datos de oleaje en el año 2008 frente a las costas gallegas fueron (boya de villano):

Tabla de Periodo (Tp) - Altura (Hs) en % Boya de Villano/Villano Buoy												
Año/Year: 2008 Eficacia/Efficacy: 91.667 %												
Tabla de Tp - Hs en %												
Tp												
Hs												
	<=2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	20.0	>20.0	Total
<=1.0	---	0.037	0.261	0.969	0.969	0.149	---	---	---	---	---	2.385
2.0	---	---	4.471	9.575	17.325	3.577	0.857	0.335	---	---	---	36.140
3.0	---	---	1.341	6.371	11.140	8.048	2.943	0.522	---	---	---	30.365
4.0	---	---	---	1.975	4.061	7.191	2.310	0.298	---	---	---	15.835
5.0	---	---	---	0.335	1.975	3.726	2.981	0.186	---	---	---	9.203
6.0	---	---	---	0.075	0.671	1.677	1.528	0.149	---	---	---	4.098
7.0	---	---	---	---	---	0.335	0.410	0.186	0.037	---	---	0.969
8.0	---	---	---	---	---	0.075	0.224	0.186	---	---	---	0.484
9.0	---	---	---	---	---	0.037	0.075	0.186	0.037	---	---	0.335
10.0	---	---	---	---	---	---	---	0.112	---	---	---	0.112
>10.0	---	---	---	---	---	---	---	0.075	---	---	---	0.075
Total	---	0.037	6.073	19.300	36.140	24.814	11.326	2.235	0.075	---	---	100%

Puertos del Estado

Fig. M.1. _Altura y frecuencia del oleaje en la boya de Villano. Galicia. (Fuente: Puertos del Estado)

Los valores de las casillas son el tanto por ciento de los días del año en que el oleaje tuvo una altura H_s y un periodo T_z .

La potencia media es la media ponderada de las potencias individuales de cada par H_s - T_s

$$P = \frac{\alpha \sum c_{i,j} H_i^2 T_j}{\sum c_{i,j}} \quad (\text{Ec.M.2})$$

Según los datos de la tabla anterior, la potencia media por metro de ancho de oleaje en el año 2008 medida en la boya de Villano fue:



$$P = 60'45 \frac{KW}{m} \quad (\text{Ec.M.3})$$

La potencia nominal del mecanismo se determinará a partir de la potencia media y potencia máxima del oleaje en la zona prevista de trabajo.

Referencias del Anexo M

- [1] Instituto tecnológico de Canarias, S.A. *Identificación y caracterización del potencial de la energía de las olas en Canarias*. Sin Fecha.
- [2] HAGERMAN, George. *Southern New England Wave Energy Resource Potential Center for Energy and the Global Environment*. 2001.

