

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Master en Eval. y Seg. amb. de Ecos. marin. y cost



**UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA**



**ESCUELA POLITECNICA
SUPERIOR DE GANDIA**

“Sensor detección de contaminación por hidrocarburos en área superficial de zona portuaria”

Tipología: Trabajo de investigación

TRABAJO FINAL DE MASTER

Autor/a: Jonatan Mendoza Alarcón

Tutor/a: Jaime Lloret Mauri

Cotutor/a:

GANDIA, 2014

Agradecimientos

A mis padres por el apoyo incondicional.

Resumen

El Perú basa gran parte de sus ingresos económicos en las operaciones marítimas, fundamentalmente en la pesca. El estado peruano otorga licencias de uso de áreas acuáticas para diversos fines, por lo que debe supervisar que el medio ambiente acuático no se vea afectado. Los puertos están expuestos a la contaminación por hidrocarburos debido al constante tránsito de barcos, operaciones portuarias y descarga de oleos, etc. De suceder algún derrame de hidrocarburos solo puede ser detectado de forma visual.

Existen actualmente tecnologías capaces de detectar, identificar y calcular la concentración de la sustancia nociva en el agua de mar. Además, es posible instalar redes de sensores que permiten controlar los hidrocarburos. Un sistema que detecte su presencia y emita una señal mejoraría la labor de las autoridades ambientales. Este trabajo utiliza la inducción lumínica como tecnología capaz de detectar gasolina en agua de mar. Se estudia el fenómeno físico que se crea y luego se evalúan las posibles modificaciones de los materiales que podríamos emplear teniendo en cuenta los factores técnicos y de costo. Finalmente se diseña la parte electrónica y se inicia la fase de pruebas con muestras que contienen agua de mar con diferentes concentraciones de gasolina.

Palabras clave: Sensor, detección de hidrocarburos, contaminación marina

Abstract

In Perú, the main economic income is maritime operations primarily in fishing. The Peruvian government gives licenses for the use of water areas for various purposes, so the government should monitor the aquatic environment to ensure that is not contaminated. The ports are polluted by hydrocarbons due to the constant transit of ships, shipload, fuel unloading and others. If an oil-spill accident occurs, it can only be detected visually.

Currently there have been some technologies which are able to detect, identify and even estimate the concentration of the harmful substances in the sea water. It is also possible to install sensors networks for controlling the hydrocarbons. A system that detects the presence of hydrocarbons and emits a signal enhance the work of the environmental authorities. The research was done by using fluoro - sensing, which is technology capable of detecting gasoline in seawater. The physical phenomenon and some possible changes about the selected technology was studied, the materials were evaluated with the technical and cost factors. Finally the electronic part was mounted and the testing phase began with samples containing sea water with various concentrations of gasoline.

Keywords: Sensor, detection of hydrocarbons, marine pollution

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	10
1.1.- Introducción.....	10
1.2.- Objetivos.....	12
1.3.- Precedentes del proyecto.....	12
1.4.- Estructura del proyecto.....	12
CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE	14
2.1.- Detector de hidrocarburos en agua modelo Leakwise ID 221.....	14
2.2.- Sensor óptico diseñado para detectar contaminación del agua usando filtro de resonancia guiado.	15
2.3.- Medidor óptico remoto.	16
2.4.- Capas de impresión molecular de sensor para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el agua.	17
2.5.- Dispersion "Raman" mejorada en superficie.	19
2.6.- Monitor inteligente de aceite en el agua.	21
2.7.- Sensor lumínico aplicado a la detección e identificación de hidrocarburos en aguas interiores.	21
CAPÍTULO 3: DISEÑO DEL SENSOR	22
3.1.- Fenómeno físico.....	23
3.2.- Componentes del sistema.....	23
3.3.- Prototipo.....	24

CAPÍTULO 4: SELECCIÓN DE MATERIAL PARA EL DESARROLLO DEL PROTOTIPO.....	28
4.1.- Fuente de luz.....	28
4.2.- Receptor.....	29
CAPITULO 5: PRUEBAS.....	30
5.1.- Pruebas con bombilla de 12 m Amperios.....	30
5.2.- Pruebas con linterna led.....	40
5.3.- Pruebas de comprobación con fuentes que proporcionaron los mejores resultados.....	40
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....	44
6.1.- Cumplimiento del objetivo.....	44
6.2.- Conclusiones sobre el proyecto.	44
6.3.- Problemas encontrados y cómo se han solucionado.	44
6.4.- Aportaciones personales.	45
6.5.- Futuras líneas de trabajo.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.- Resumen de posibilidades según el mercado internacional para adquisición de fuente luz.	28
Tabla II.- Alternativas evaluadas en el proceso de selección del receptor.....	29
Tabla III.- Resultados obtenidos con emisión de luz violeta.....	34
Tabla IV.- Resultados obtenidos con emisión de luz azul.....	35
Tabla V.- Resultados obtenidos con emisión de luz verde.....	36
Tabla VI.- Resultados obtenidos con emisión de luz naranja.....	37
Tabla VII.- Resultados obtenidos con emisión de luz roja.....	38
Tabla VIII.- Resultados obtenidos con emisión de luz blanca.....	39
Tabla IX.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz blanca...	41
Tabla X.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz naranja...	42
Tabla XI.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz violeta...	43

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Sensor hidrocarburos en agua modelo Leakwise.....	14
Figura 2.- Equipo completo de medidor de aceites remoto ROW.....	16
Figura 3.- Principio de impresión molecular con poliuretanos utilizando pireno como plantilla / analito.....	17
Figura 4.- Sensor de fluorescencia, los dispositivos sensibles a la masa y su integración en un sistema de flujo.....	18
Figura 5.- La respuesta del sensor de poliuretanos impresos con antraceno (sombreado oscuro) y criseno (sombreado claro) a diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos analito ordenados por tamaño.	19
Figura 6.- Mapa del golfo de Gdansk y la ubicación de las estaciones de medida de hidrocarburo.....	20
Figura 7.- Sección transversal esquemática de un sustrato SERS 1 mm de grosor (9 mm de diámetro) con la capa activa recubriendo la superficie exterior del disco de cuarzo.	21
Figura 8.- Aplicación de luz ultravioleta sobre la superficie de agua y posterior detección por parte del espectrómetro.....	22
Figura 9.- Circuito detector formado por un fotodiodo y una resistencia de carga R_L	24
Figura 10.- Gama de colores entre 390 y 800 nanómetros.....	25
Figura 11.- Comprobación del ángulo en el montado de la fuente de luz.	26
Figura 12.- Disposición grafica del prototipo a desarrollar.....	27
Figura 13.- Pruebas preliminares de sensibilidad.....	30
Figura 14.- Sistema listo para efectuar pruebas, nótese la variabilidad del voltaje de la fuente.....	31
Figura 15.- Vista del fotodiodo.....	31
Figura 16.- Posición correcta del multímetro para toma de datos.....	32
Figura 17.- Toma de datos.....	33
Figura 18.- Lectura de tensión con multímetro.	33
Figura 19.- Señal de tension (v) versus Concentración con luz violeta.	34

Figura 20.- Señal de tension (v) versus Concentración con luz azul.	35
Figura 21 .- Señal de tension (v) versus Concentración con luz verde.	36
Figura 22 .- Señal de tension (v) versus Concentración con luz naranja.	37
Figura 23 .- Señal de tension (v) versus Concentración con luz roja.	38
Figura 24.- Señal de tension (v) versus Concentración con luz blanca.....	39
Figura 25.- Pruebas con diferente fuente de luz.	40
Figura 26 .- Señal de tensión (v) a dos 0 y ml de concentración de gasolina 97.....	41
Figura 27 .- Señal de tensión (v) a dos 0 y ml de concentración de gasolina 97.....	42
Figura 28.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz violeta.	43

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN.

1.1.- Introducción.

Históricamente la contaminación marina se remonta mucho tiempo atrás cuando los romanos determinaron que las aguas del Río Tiber estaban muy contaminadas para beber, porque era usada en la construcción de edificaciones (Gunatilaka, Moschetta y Sanfilippo., 2007), a finales del siglo XIX se crearon los primeros buques petroleros del mundo que transportaban keroseno para el alumbrado público, durante la Primera Guerra Mundial, los ataques submarinos causaron escasez de petroleros, los submarinos alemanes hundían los buques de carga aliados a mayor ritmo del que estos eran construidos, esto podía hundir la cadena de suministro de gasolina que a su vez paralizaría inmediatamente al ejército aliado. El gobierno de los Estados Unidos requisó todos los buques en su país y también se hizo cargo de todos los astilleros. Entre 1916 y 1921 se construyeron 316 buques con una capacidad total de 3,2 millones de toneladas, cuando la flota del mundo entero antes de la guerra, estaba justo por encima de 2 millones de toneladas. Al acabar la guerra el mercado se inundó de buques tanques dispuestos para comerciar, lo que unido a la transición de los buques de vapor hacia los diesel, la producción en masa de automóviles y el despegue de la construcción de aviones, dio un nuevo impulso a la demanda de petróleo y por lo tanto al transporte del mismo. Durante la Segunda Guerra Mundial el buque petrolero estándar era el "T2" de 16400 toneladas de peso muerto, pero a partir de la década de 1950 los petroleros aumentaron de tamaño rápidamente. El primer petrolero para crudos de 100.000 toneladas de peso fue entregado en 1959. (Brey., 2010).

El tráfico marítimo mundial experimento un fuerte incremento a lo largo del año 2004 y alcanzo los 6.700 millones de toneladas cargadas, una cifra que supone un aumento del 4.3% con respecto al año precedente, significa que más del 80% del comercio internacional de mercancías se realiza por vía marítima. Estas mercancías son movidas por una flota de más de 896 millones de toneladas de peso muerto y con unos recorridos que superan los 27 billones de toneladas-milla, en consecuencia, cada tonelada desplaza una media de 4000 millas náuticas, lo que da una idea del tipo de cuota que posee el modo de transporte marítimo en el mercado mundial de transporte de mercancías. (Gonzales., 2008).

El grupo más complejo y seguramente el más versátil de productos químicos transportados a granel son los compuestos de carbono derivados básicamente de los hidrocarburos o gas, se usan ampliamente en la producción de fibras, caucho artificial y plástico, muchos de ellos se transportan en buques para gas licuado. Las sustancias transportadas en buques tanque quimiqueros incluyen los compuestos aromáticos, como el benceno, derivado de los hidrocarburos pero que también se puede producir a partir del carbón, otros productos petroquímicos importantes son los xilenos (utilizados en la producción de fibras de poliéster), el fenol (conocido anteriormente como ácido fenico) y los estirenos. Los hidrocarburos más destacables por su peligrosidad son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en el petróleo, son cancerígenos, en particular el benzopireno. Los HAP y sus derivados están asociados al aumento en la incidencia de diversos tipos de cáncer en el hombre. Esto hace necesario el monitoreo biológico de exposición a estos compuestos que se puede realizar mediante la determinación de la concentración de sus metabolitos en fluidos biológicos acompañado de un efecto bioquímico resultante de su presencia en el organismo. A pesar de su enorme liposolubilidad, apenas se acumulan en el tejido graso ya que se metabolizan pronto, siendo uno de sus metabolitos el agente cancerígeno, en el proceso de potabilización del agua una parte suele ser eliminada en la floculación - filtración y la otra en la oxidación, quedando muy poca cantidad en el agua tratada. Según estudios los detergentes potencian su toxicidad, a pesar de

su inercia química se ha comprobado su biodegradación, aunque lenta. (Gonzales., 2008).

Los efectos de la contaminación del petróleo pueden considerarse a corto y a largo plazo. Los efectos a corto plazo se engloban en dos categorías:

- Los causados por revestimiento y asfixia. Entre los efectos se encuentran: la reducción de la transmisión de luz, disminución del oxígeno disuelto, daños en las aves acuáticas, ya que las buceadoras y nadadoras sufren la impregnación de las plumas, lo que las incapacita para el vuelo y la flotación.

- Los procedentes de la toxicidad del petróleo. Entre los efectos debidos al carácter tóxico del petróleo pueden subrayarse los siguientes:

Narcosis: los hidrocarburos saturados con bajos puntos de ebullición producen, en baja concentración narcosis en los invertebrados marinos, y en mayores concentraciones su muerte.

Letalidad: los hidrocarburos aromáticos de bajo punto de ebullición (xileno, tolueno, benceno) son venenosos para los seres vivos, pudiendo provocar la muerte por contacto directo con la mancha de petróleo.

Efectos a largo plazo:

- Acumulación y amplificación en la cadena trófica: una vez que un hidrocarburo penetra en la cadena trófica permanecerá totalmente inalterable independientemente de su estructura, lo que conduce a su acumulación y ulterior concentración hasta alcanzar cantidades tóxicas.

- Vehiculación de ciertos compuestos: ciertos compuestos, como los plaguicidas, disueltos en la película de petróleo pueden alcanzar concentraciones más elevadas de las que normalmente alcanzarían en agua contaminada, llegando fácilmente hasta los organismos susceptibles de contaminarse (Mastandrea et al., 2005).

Se reconoció que la mayor parte de la contaminación por hidrocarburos proviene de las operaciones rutinarias a bordo de los buques, como en el caso de la limpieza de los tanques de carga.

En 1967, el "Torrey Canyon" (Nanda., 1967) varó cuando entraba en el Canal de la Mancha, derramó todo su cargamento de 120000 toneladas de petróleo crudo al mar, provocando el mayor suceso de contaminación por hidrocarburos registrado hasta el momento. A raíz de este suceso se plantearon interrogativas sobre las medidas para prevenir la contaminación por hidrocarburos procedente de los buques y se pusieron en relieve las deficiencias del sistema de indemnización tras los accidentes marítimos.

En realidad fue este suceso lo que desencadenó la serie de acontecimientos que llevarían finalmente a la adopción del Convenio "Marine Pollution" (MARPOL) publicado en 1973 por la Organización Marítima Internacional (OMI), así como de diversos convenios sobre responsabilidad e indemnización. El MARPOL, abarcaba contaminación por hidrocarburos, productos químicos, sustancias perjudiciales transportadas en bultos, aguas sucias y basuras, represento un paso decisivo e histórico en la lucha contra la contaminación ocasionada por los buques. Amplia las restricciones sobre la contaminación operacional por hidrocarburos e introduce controles respecto de otras formas de contaminación de buques. (Nanda., 1967).

El transporte de hidrocarburos no es la única forma de contaminación, por otro lado el incremento de la flota pesquera mundial, el desarrollo constante de las embarcaciones de recreo y actividades acuáticas deportivas son posibles fuentes de contaminación, sobre todo en áreas designadas para fines específicos, como por

ejemplo puertos, zonas de fondeo, artefactos navales de reabastecimiento y descarga, terminales multiboyas, marinas, entre otras.

Durante mis 6 años como oficial de la Armada del Perú y 5 como oficial calificado en Capitanías y Guardacostas he podido observar ciertas deficiencias en la protección de los ecosistemas marinos y costeros del Perú, los viajes de instrucción en el litoral peruano como mundial me permiten comparar y pensar que es posible elevar las condiciones ambientales. Durante el desarrollo de la asignatura "Redes de comunicaciones y teledetección" pude imaginar que es posible controlar los niveles de hidrocarburos en el litoral, específicamente en las zonas de operaciones usando tecnología actual y de bajo coste. Motivo por el cual me planteo la posibilidad de contribuir a la Autoridad Marítima del Perú con unos "ojos" que sirvan para detectar y alertar presencia de hidrocarburos en el agua de mar. La creación de un sensor que logre dicho propósito redundaría en la capacidad de control y aliviaría la carga laboral del personal guardacostas de las Capitanías de Puerto, debido al reducido número de personal asignado para cumplir funciones de control presencial.

1.2.- Objetivos.

El objetivo de la presente tesis es investigar la tecnología de fluorescencia inducida con el fin de ser aplicada en el desarrollo de un sensor que permita detectar presencia de hidrocarburos en agua de mar, sentar las bases para la construcción de un prototipo capaz de soportar las exigencias ambientales tales como corrosión, salinidad, corrientes marinas y otras que conllevan la instalación en área de operaciones para luego finalmente establecer una red de sensores que emita una señal inalámbrica a un puesto de control.

1.3.- Precedentes del proyecto.

Personal del departamento de ingeniería y comunicación audiovisual y del departamento de tecnología fotónica de la Universidad de Madrid, realizo un estudio del impacto de diferentes fuentes de luz ultravioleta aplicada a la detección e identificación de hidrocarburos en aguas interiores (Arques, Gonzales y Jiménez., 2013). En esta tesina aplicaremos el fenómeno físico de fluorescencia, los datos de longitud de onda y características de la fuente de luz, con algunas variables en los materiales utilizados y el medio en el que el sensor debería detectar (agua de mar) afectada por características propias del medio, en este proyecto probaremos reemplazando el espectrómetro por un fotodiodo que mediante una plataforma electrónica de bajo coste pueda ser excitado y nos de algunas respuestas de presencia o ausencia de hidrocarburo.

El monitoreo de hidrocarburos no es el único problema para las aguas marinas, existen tecnologías que son capaces de monitorear otros parámetros químicos (incluyendo nutrientes y metales pesados) y biológicos (Gunatilaka et al., 2007)

1.4.- Estructura del proyecto.

En el Capítulo 2 "Estado del arte" se presenta una recopilación de las tecnologías actuales y productos en el mercado capaces de detectar hidrocarburos, luego de seleccionar documentación se efectuó una comparativa y un análisis que concluyo con la selección de la inducción lumínica como el fenómeno físico más adecuado.

A continuación en el Capítulo 3 "Descripción del sistema" se detalla el fenómeno físico de fluorescencia inducida y su aplicación en la detección de hidrocarburos, además se describen los componentes electrónicos que conforman el sensor y como queda montado finalmente.

El Capítulo 4 "Selección de material" es un resumen del proceso de selección del material necesario para montar el prototipo, en este capítulo se informa de la proforma de materiales, comparación de características, calidades, costos y ventajas o desventajas con relación al sensor.

El Capítulo 5 denominado "Pruebas" está compuesto por las mediciones realizadas con prototipo al analito en diversas concentraciones, las señales recibidas comprobarán la presencia de la sustancia deseada.

Finalmente el Capítulo 6 "Conclusiones" ha sido subdividido en "Cumplimiento del objetivo" donde se explicará si se han conseguido los objetivos del proyecto y como se lograron. "Conclusiones sobre el proyecto y repercusiones económicas y sociales" La tercera subdivisión es "Problemas encontrados" donde explicamos todas las dificultades sucedidas y como cómo se han solucionado. En la subdivisión "Aportaciones personales". Se hace un autoanálisis en el cual se comenta qué conocimientos se han adquirido al desarrollar el proyecto. Por último en la subdivisión "Futuras líneas de trabajo" se comenta acerca de posibilidades de continuar investigando el tema a fin de generar mejorar al prototipo y posibles aplicaciones.

CAPÍTULO 2: ESTADO DEL ARTE.

Actualmente existen diferentes tecnologías para detectar la presencia y calcular la concentración de hidrocarburos en el agua; con la finalidad de seleccionar una tecnología que sirva como modelo aplicable a los objetivos del presente trabajo se realizó una exploración de los diferentes tipos de sensores desarrollados hasta la fecha y que se encuentran disponibles en el mercado.

2.1.- Detector de hidrocarburos en agua modelo Leakwise ID 221.

El sistema de monitorización de capa de aceite utiliza la tecnología de absorción de energía electromagnética. El instrumento está formado por un transmisor de muy alta frecuencia conectado a una antena adaptada. La Antena se sumerge en el fluido a monitorizar. Cuánto más alta es la capacidad de absorción de energía electromagnética del fluido más alta es carga para la antena y, por tanto, mayor es la energía que ha de suministrar el emisor. Como el agua absorbe mucha más energía que el aire o los hidrocarburos, la carga en agua es mucho mayor. Si la antena es rodeada por una capa de aceite o una mezcla de agua y aceite, la carga se reduce en proporción a la reducción del contenido de agua. Esta técnica permite la detección de pequeñas manchas de aceite y también la monitorización de la evolución de una capa y la medida de su espesor. (Esindus., 2013)

El transmisor de alta frecuencia se encuentra montado en el interior de un flotador, fabricado con materiales resistentes a la actuación de los hidrocarburos. El flotador se mantiene con precisión en la interfase líquido/aire independientemente del nivel del líquido, como se muestra en la figura 1, dispone de dos puntos de alarma ajustables en campo para:

- Alarma Baja de Aceite: Para la detección de una capa de hidrocarburos de espesor determinado.
- Alarma Alta de Aceite: Cuando la mancha de hidrocarburos ha seguido aumentando hasta un segundo espesor predeterminado

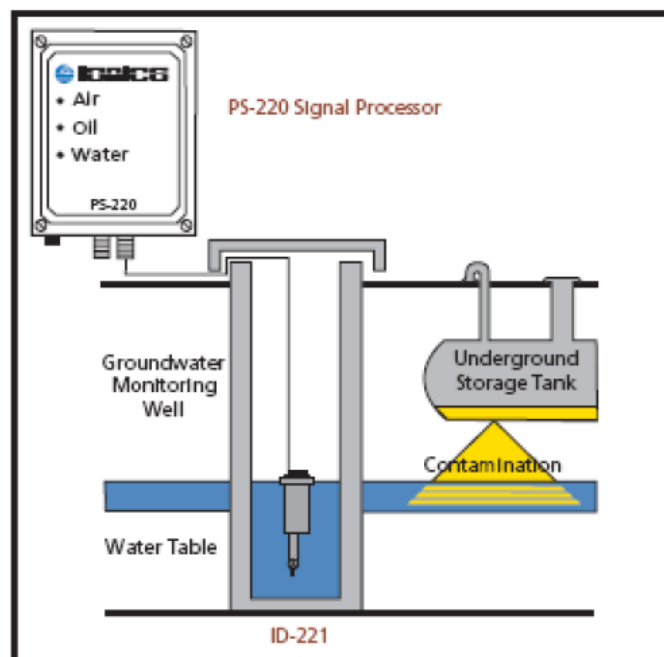


Figura 1.- Sensor hidrocarburos en agua modelo Leakwise ID 221. posicionado en la interfase liquido/aire (Fuente: [5])

El sensor puede detectar capas de hidrocarburo con espesores tan delgados como 0,3 mm. de forma segura, precisa y sin falsas alarmas, también puede monitorizar los cambios en el espesor de la capa de aceite en tiempo real. Los relés del procesador de señal pueden emplearse para alarmas locales o remotas. La temporización de los relés de alarma permite una detección fiable independientemente de oleajes anómalos o turbulencias ocasionales. Pueden suministrarse tubos tranquilizadores para aplicaciones extremas. Un dispositivo interno de prueba monitoriza en continuo el funcionamiento sin errores.

Puede ser aplicado en arquetas húmedas, tanques y en pozos de monitorización de aguas subterráneas para detectar capas de hidrocarburos provenientes de escapes en tanques subterráneos, conducciones u oleoductos. También puede emplearse para monitorizar la presencia de hidrocarburos y otros disolventes durante los tratamientos o descontaminaciones.

Otras aplicaciones son la detección y monitorización de hidrocarburos en flotación en: Alcantarillados, sistemas de emisión de aguas, emisarios de depuradoras, separadores de agua y aceites, piscinas y canales de aguas de refrigeración, recogida y vertido de aguas pluviales, piscinas de retención y tanques de agua de condensados

2.2.- Sensor óptico diseñado para detectar contaminación del agua usando filtro de resonancia guiado.

Filtro de resonancias en modo guiado, para el desarrollo de este sensor se investigaron las características ópticas de un simple, plano, de una sola capa, filtro de resonancia modo-guiado a base de Mg dieléctrico, la investigación fue por medio de rigorous coupled-wave analysis (RCWA) análisis riguroso de la onda-acoplada este filtro tiene un gran potencial para aplicaciones de la vida real, especialmente como sensores biológicos y ambientales. Sensor de estructura compacta y todas sus capas pueden ser detectadas en un solo proceso, las pruebas preliminares fueron realizadas para detección de la contaminación del agua en la región violeta del espectro visible. (Sader y Sayyed-Ahmad., 2013)

La sensibilidad espectral y angular del sensor tanto para el eléctrico transversal (TE) y transversal magnético (TM) se estimaron y compararon para varias regiones en el espectro violeta. Se obtuvo una respuesta espectral caracterizada por un ancho de banda estrecho y bandas laterales de reflexiones bajas, debido a una búsqueda extensa de parámetros y optimización de resultados.

La sensibilidad espectral y angular óptima se obtuvo con un filtro de 100 nm. en el modo de polarización TM, donde se considero 100 nm. Y 40 grados por índice de unidad de refracción.

La sensibilidad espectral fue definida como el cambio de longitud de onda del pico de reflexión por turno unidad en el índice de refracción del analito (agua), que se mide en la unidad de índice de refracción - RIU. Esta sensibilidad se investigó para incidencia normal en la región violeta (430 nm - 460 nm) del espectro visible para ambos modos TE y TM.

Por ser compacto y sencillo de fabricar se propuso un construir sensor de contaminación del agua de alta resolución con filtro de GMR a base de Mg. Debido a la dependencia del diseño del filtro GMR en variables tales como el espesor de rejilla, ciclo de trabajo, el tono y el espesor de la guía de ondas, así como el índice de refracción del analito, se estableció la relación entre algunas de estas variables y la intensidad de la radiación reflejada para guiar el proceso de diseño.

Optimización de extensos parámetros estructurales produjeron sensibilidades espectrales y angulares mejores que 100 nm. /RIU y casi 40 grados/RIU, respectivamente. (Sader y Sayyed-Ahmad., 2013)

2.3.- Medidor óptico remoto

Sensor de Fluorescencia, desarrollado por la empresa Lases Diagnostic Instruments (LDI), es un sensor NO-contacto de alta precisión y fácil mantenimiento, detecta aceite sobre el agua vertidos de hidrocarburos. Puede estar instalado estáticamente en algún punto de control, muelle, plataforma, oleoducto. Distancia de medida hasta 10 m. Consumo de energía es de 5W. Sus dimensiones son 100 x 5 x 5 cm. pesa 0.5 kg. Asimismo posee conexión a través de WI-FI, LAN o Bluetooth. El sistema genera una alarma cada vez cuando el nivel del contaminante detectado es superior al establecido, el nivel de alarma es ajustable, este sensor puede estar integrado en una red de los mismos sensores, comunicándose entre ellos, o también formar parte de un grupo de distintos sensores. (Vixia S., 2014)

El principio de medida de este sensor es el de "fluorescencia inducida", tecnología que desde un principio de la investigación fue considerada la más interesante a desarrollar, por lo que será explicada en los siguientes capítulos del presente trabajo de fin de máster.

La gama de hidrocarburos detectables son todos los conocidos tales como aceites crudos de petróleo desde ligeros hasta pesados, combustibles y lubricantes, es capaz de operar durante el día y la noche, posee una fuente de alimentación independiente. (Vixia S., 2014)

Es actualmente comercializado e incluye el equipo completo de instalación y control, como se muestra en la figura 2.



Figura 2.- Equipo completo de medidor de aceites remoto ROW, el espesor medio de una mancha de aceite es de 0,1 mm, mientras que ROW puede detectar algunos aceites a sólo 0,001 mm. (Fuente: [14])

2.4.- Capas de impresión molecular de sensor para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el agua.

En este sistema se utilizaron poliuretanos de huella molecular los cuales se presentan como recubrimientos sensibles para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el agua. Estas capas de sensores se combinaron con fluorescencia y transductores sensibles a la masa. (Dickert y Tortschanoff, 1999)

Las interacciones de Van der Waals (atracción, repulsión entre moléculas o entre partes de una misma molécula) permite la detección de estos analitos incluso sin ninguna pronunciada funcionalidad. La geometría de la molécula de impresión determina la selectividad de la capa de sensores (Babick F., Schießl K., Stintz M., 2011).

El principio de impresión molecular se muestra esquemáticamente en la Figura 3 para los poliuretanos que se utilizan en esta tecnología. Un polímero altamente reticulado se sintetiza alrededor de una molécula "plantilla", cuando la molécula "plantilla" es eliminada, un esqueleto de polímero geoméricamente adaptado con cavidades montadas y caminos de difusión para la inclusión del analito se queda atrás.

Además, los polímeros son favorables para su aplicación en medios líquidos debido a su insolubilidad y estabilidad a largo plazo.

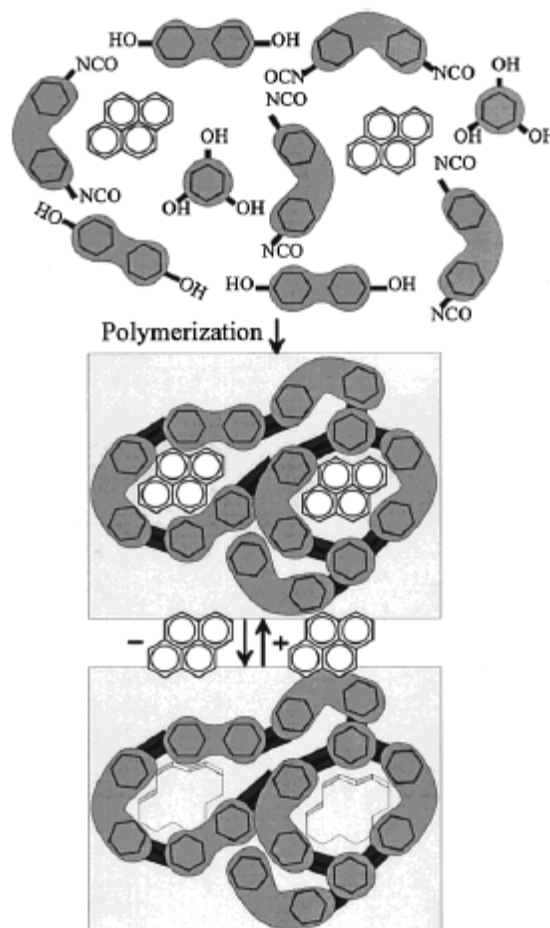


Figura 3.- Principio de impresión molecular con poliuretanos utilizando pireno como plantilla / analito. (Fuente: [4])

El transductor es un sustrato de cuarzo en el caso de las mediciones ópticas y QMB o dispositivo SAW (surface acoustic wave) [2] en el caso de detección sensible a la masa. Las mediciones de fluorescencia se realizaron con un espectrómetro de fluorescencia Perkin-Elmer LS50B. La excitación era perpendicular a la capa de sensores en la hoja de cuarzo con un espesor de 1,2 mm. La emisión se observó en la cara estrecha de la guía de onda plana tal como se indica en la figura 4, en la parte superior izquierda.

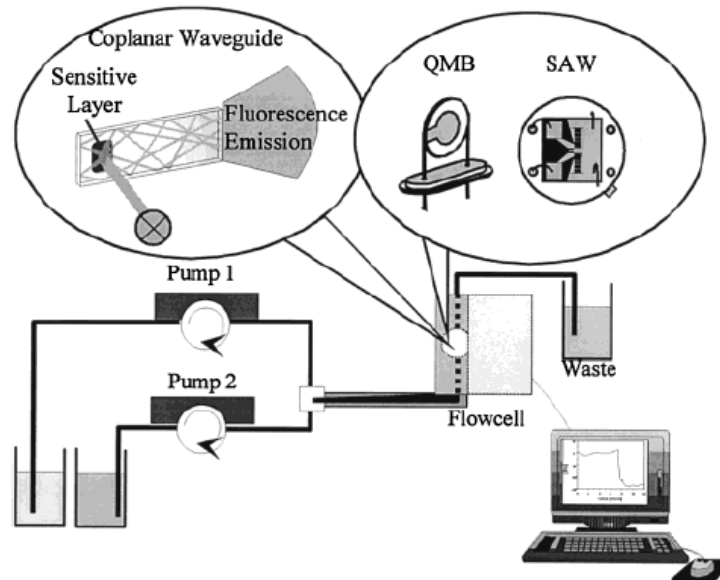


Figura 4.- Sensor de fluorescencia, los dispositivos sensibles a la masa y su integración en un sistema de flujo. (Fuente: [4])

Por ejemplo en la variación del tamaño de las moléculas de la plantilla de antraceno a 1,12 - benzoperileno, la selectividad se sintoniza a un analito distinto. El factor de enriquecimiento de hasta aproximadamente 10^7 hace posible la detección hasta el rango ppt sin apenas matriz de efectos por los ácidos húmicos.

Se puede ajustar selectividad máxima para cada analito de interés, como se muestra en la figura 5. Se investigaron los efectos de los sensores de dos poliuretanos impresos con antraceno y criseno, respectivamente, hacia los analitos de diferentes tamaños de antraceno a benzoperileno. El factor de enriquecimiento, que representa la relación de la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) dentro de la capa sensible en comparación con la concentración en la solución acuosa, permite una comparación directa de la incorporación en la capa de sensores a pesar diferentes intensidades de fluorescencia de diferentes HAP. (Dickert y Tortschanoff., 1999)

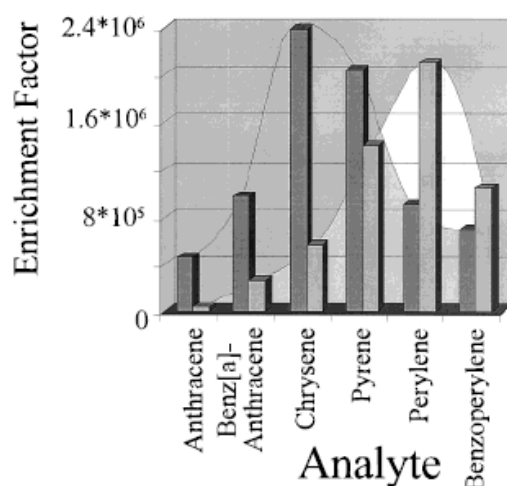


Figura 5.- La respuesta del sensor de poliuretanos impresos con antraceno (sombreado oscuro) y criseno (sombreado claro) a diferentes hidrocarburos aromáticos policíclicos analito ordenados por tamaño. (Fuente: [4])

La impresión molecular es una herramienta en el desarrollo de sensores químicos, capaz de sintetizar capas sensibles, insolubles, químicamente resistentes y duraderas, es ideal para su aplicación en medios líquidos y adaptados a un analito específico. Incluso los compuestos químicamente homólogos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos son detectados con alta selectividad. La preparación es compatible con las tecnologías de producción comunes; que se pueden combinar con muchos tipos de transductores, incluyendo sistemas de fibra óptica o los dispositivos sensibles a la masa universales. La mejora adicional en la selectividad se consigue mediante la interpretación de todo el espectro de fluorescencia, o en el caso de detección sensible a la masa, varios dispositivos pueden fácilmente ser integrados en un solo chip. Estos conjuntos de sensores en combinación con los métodos de reconocimiento de patrones hacen posible la detección simultánea de muchos analitos. (Dickert y Tortschanoff m., 1999)

2.5.- Dispersion "Raman" mejorada en superficie

Este sensor operado en el campo de dispersión de Raman (dispersión inelástica de un fotón) mejorada en superficie, fue aplicado por primera vez en condiciones reales para la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como marcadores de petróleo en el golfo de Gdansk (mar báltico) ubicados en seis estaciones, se tomaron muestras de agua mientras el sensor fue aplicado en forma simultánea, estas medidas fueron comparadas con los resultados de un análisis convencional de laboratorio para HAP en el mar. Para una concentración de HAP alrededor de 150ng. (12PAH)⁻¹ se encontró un acuerdo entre el sensor y las pruebas de laboratorio. El experimento de adición estándar arrojó una concentración de 900ng l⁻¹ en la zona de puerto de Gdansk, que fue el mismo orden que las pruebas de laboratorio que determinaron 200ng. (12PAH) l⁻¹. El límite de detección de high SERS para las pruebas en el agua de mar esta explicado por la competencia por HAP entre la membrana del sensor y el material en suspensión de superficie. Así, el sensor puede ser aplicado por ejemplo como una alarma no cuantitativa para altas concentraciones de HAP en aguas fuertemente contaminadas.

El espectro no mezclado aplicado para agua del puerto de Gdansk, confirmó la presencia de Fenantreno en altas concentraciones como 140 ngL⁻¹, aunque según el

laboratorio no se detecto otro HAP. (Pfannkuche, Lubecki, Schmidt, Kowalewska y Kronfeldt, 2012)

Cuando fue comparado con publicaciones y base de datos anteriores, el espectro de SERS indico presencia de moléculas como carotenoides, n-alcanos, aminas o ácidos grasos y bencimidazoles en la zona costera ZN2 (ver figura 6). El espectro en dirección mar adentro indico ácidos carboxílicos. Es muy difícil la interpretación de la medida mar adentro más lejana del SERS, principalmente debido a la disponibilidad limitada de espectro de referencia.

La detección débil de concentraciones de HAP es comúnmente encontrada en aguas de la costa báltica, necesitan además investigación y desarrollo para obtener sensibilidad del sensor SERS, sin embargo la especificación analítica alta del SERS también permite la detección de otras especies químicas, eso requiere el desarrollo de una librería SERS/Raman para interpretación espectral específica.

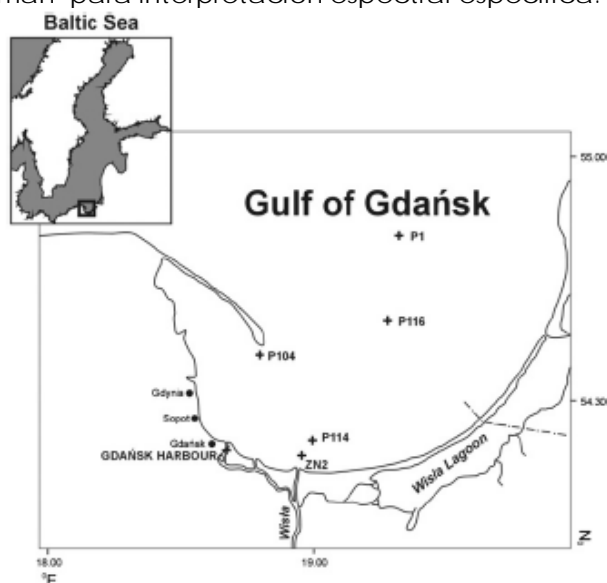


Figura 6.- Muestra el mapa del golfo de Gdansk y la ubicación de las estaciones de medida de hidrocarburos (Fuente: [9])

La instrumentación Raman para campo y laboratorio, consiste en la un emisor laser para excitación y un como detector un espectrógrafo axial, estaban contenidos en una estructura de aluminio anodizada (instrumento central) con medidas de 200mm. de diámetro, 2200mm. de largo, 50kg/3kg en aire/agua, para 300m. de profundidad. La radiación de excitación laser fue transmitida con fibra óptica (50/125 μm bajo OH) desde el laser del optodo Raman marinizado y concentrado sobre la superficie del sustrato SERS, fue expuesto a la muestra de agua como se muestra en la figura 7

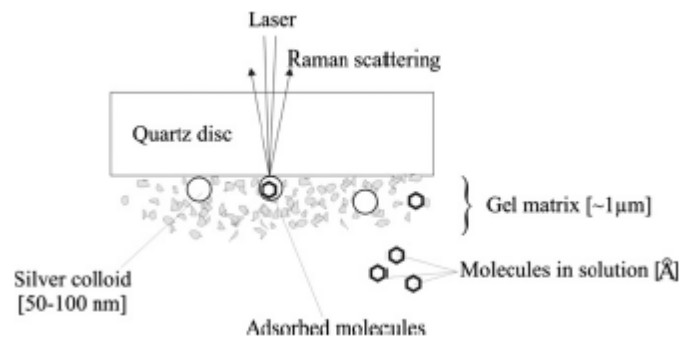


Figura 7.- Sección transversal esquemática de un sustrato SERS 1 mm de grosor (9 mm de diámetro) con la capa activa recubriendo la superficie exterior del disco de cuarzo.

2.6.- Monitor inteligente de aceite en el agua.

La empresa "Rivertrace engineering" desarrolla productos con la finalidad de cumplir las regulaciones de la organización Marítima Internacional (OMI).

El Smart 50M [10], consiste en sensores ópticos múltiples que miden la combinación de la luz absorbida y dispersada por gotitas de aceite en el flujo de muestra. Las señales de los sensores se leen por un microprocesador que utiliza algoritmos sofisticados para determinar la concentración de aceite y de sólidos en la corriente. La concentración de aceite se muestra en un "display" alfanumérico. Un microprocesador acciona una salida de circuito de 4-20 mA de corriente que representa la concentración de aceite. Dos alarmas de voltaje libre son activadas cuando la concentración de petróleo supera los puntos configurados. Un sistema de auto limpieza se incluye para asegurar la precisión del sistema de medición óptica se mantiene durante períodos prolongados de funcionamiento.

El microprocesador también mide otros parámetros que determinan la condición del sistema para asegurar esa precisión se mantienen en el tiempo y en varias condiciones ambientales.

Un logaritmo de alarmas y errores es almacenado en el sistema para fines de mantenimiento.

Posee la capacidad de seleccionar niveles de "Rango de medida" de 0.1-10ppm hasta 1-5000ppm. Precisión desde bajo rango: +/- 0.15ppm, rango medio: +/- 5ppm y rango alto: +/- 10ppm y Resolución ajustando desde rango bajo 0.1ppm, rango alto 1ppm.

El fabricante anuncia sus aplicaciones en detección de fuga de hidrocarburos, monitorización de lubricantes, protección de alimentación de calderas, descargas de emisores submarinos y aguas residuales.

2.7.- Sensor lumínico aplicado a la detección e identificación de hidrocarburos en aguas interiores.

En este caso se han realizado estudios del impacto de diferentes fuentes de luz ultravioleta sobre el analito, para determinar la sensibilidad a la luz y desarrollar un detector de bajo costo, a diferencia de los sistemas comunes que pueden medir a grandes distancias en agua de mar con un costo demasiado elevado. Para validar el sistema propuesto se hicieron 3 pruebas cada una con una fuente de luz ultravioleta (UV) en particular, la principal aplicación de este sistema es detectar contaminación por hidrocarburos en aguas interiores tales como ríos, lagos, presas. (Arques Gonzales y Jimenez., 2013)

Para producir el efecto de fluorescencia es necesario que la sustancia a ser detectada emita una longitud de onda mayor que la fuente de luz usada, que usualmente trabaja en el cercano al ultravioleta. Para determinar contaminantes a través del fluorodetector a cierta distancia, es necesario conocer la respuesta del mismo fluorímetro, se espera que estas respuestas sean virtualmente idénticas con respecto a la fuente de emisión, siempre dentro de un rango de longitud de onda. Sin embargo es necesario para desarrollar el dispositivo descrito anteriormente verificar la fuente de luz que se usara, observar y almacenar información de los espectros obtenidos en diferentes condiciones ambientales. A diferencia de otros estudios donde la fuente de luz laser son propuestas con una típica emisión cercana al ultravioleta usando laser nitrógeno, con ventajas como gran potencia de salida que permiten hacer medidas a grandes distancias y con muy buenos resultados, en este caso podemos buscar una fuente de luz que permita el desarrollo de patrones para los contaminantes más comunes en cortas distancias. Para esto la fuente de luz debe emitir una longitud de onda similar al citado laser así se asegura buenos resultados, el poder requerido es bajo. Transmitir alrededor de 350 nm. asegura buenos resultados.

Se han utilizado 3 diferentes fuentes de luz:

- Bombilla UV convencional (luz negra) de 365nm de emisión.
- Luz laser UV de baja potencia (5mW) de 405nm de emisión.
- Luz led UV (350 mA) de 365nm de emisión.

El espectrómetro para detectar la longitud de onda posee un detector lineal CCD con 2048 pixel con un rango de 200 a 1400 nm. El sistema fue montado como se muestra en la figura 8.

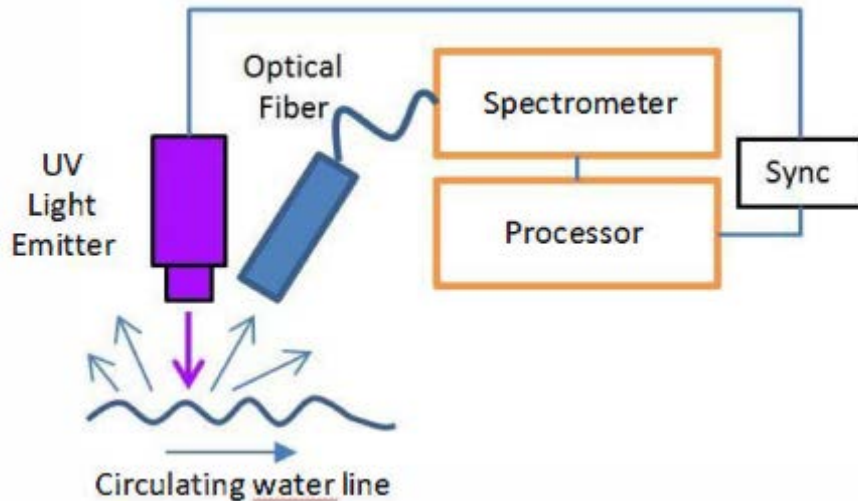


Figura 8.- Aplicación de luz ultravioleta sobre la superficie de agua y posterior detección por parte del espectrometro. (Fuente: [1])

Se realizaron mediciones en el laboratorio con diferentes hidrocarburos que pueden estar presentes en aguas interiores como diesel, gasolina y lubricantes. En los resultados se ha mantenido la misma escala en los gráficos de fuente de excitación a 365 nm., con el fin de hacer comparaciones, en el caso del laser, dados los resultados las escalas son muy diferentes, usando un vaso lleno de agua con una lamina de diferentes hidrocarburos fue obtenida una referencia inicial de patrones para detectar hidrocarburos, para intentar estandarizar las respuesta se coloco una capa de 1mm.

depositada uniformemente y se fija una distancia de 12 cm entre el agua y la fuente de luz.

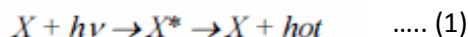
Los resultados obtenidos permiten hacer posible el desarrollo de un sistema de control para detectar hidrocarburos en aguas interiores.

CAPÍTULO 3: DISEÑO DEL SENSOR

3.1.- Fenómeno físico

La fotoluminiscencia ocurre cuando una sustancia es excitada por radiación electromagnética, pasando a estado electrónico excitado. Esta absorción de energía puede ser disipada luego en 2 diferentes formas:

En forma de calor a través de colisiones entre átomos cercanos o moléculas, tal como ocurre en la absorción espectrofotométrica.



En la segunda forma, una parte de la energía absorbida se pierde como calor y el resto es emitido como radiación electromagnética con una diferente longitud de onda de la fuente.



La fotoluminiscencia es definida como el proceso de emisión de radiación debido a la desactivación de una molécula determinada, también puede ocurrir no excitación por la energía luminica, causado por otro tipo de luminiscencia denominada quimioluminiscencia, donde la excitación proviene de una reacción química y si proviene de un ser vivo es llamada bioluminiscencia.

Con respecto a las sustancias que debemos analizar en este caso cada espectro de las sustancias a detectar tiene características diferentes, aquí nosotros pretendemos detectar la radiación electromagnética emitida por las moléculas como un resultado de un proceso previo de excitación.

3.2.- Componentes del sistema

El sistema está compuesto por dos partes principales: la fuente de luz que en este caso será una bombilla o grupo de bombillas (incrementar la intensidad), la fuente de luz puede ser variada respecto a su longitud de onda con la finalidad de realizar pruebas suficientes y obtener mejor sensibilidad. La segunda pieza es un fotodiodo modelo S186P de alta velocidad y sensibilidad capaz de captar longitudes de onda de mayores o iguales 900 nm y especial para infrarrojos. El sistema se montara sobre una "placa board" y la distribución electrónica será de acuerdo a como se aprecia en la figura 9.

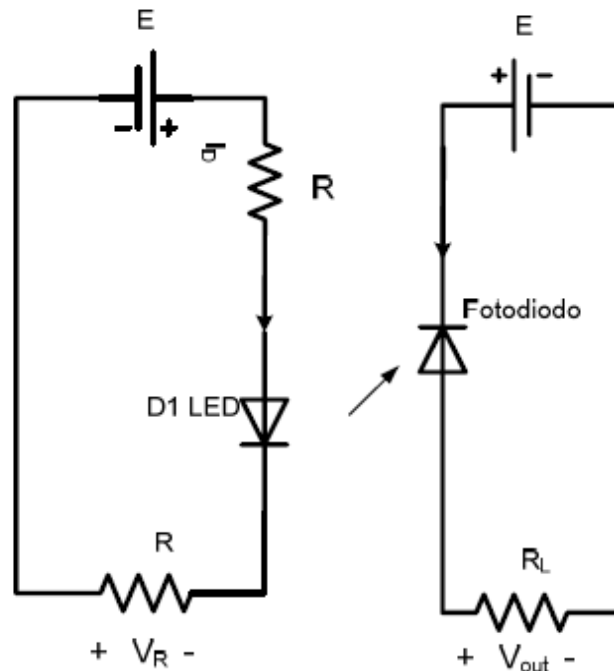


Figura 9.- Circuito detector formado por un fotodiodo y una resistencia de carga R_L .

El sistema precisa de otros componentes que he denominado "componentes complementarios" como la "placa board" en donde ira montado el sistema, la fuente de alimentación que será modelo FAC 662B marca Promax, se usara un multímetro para medir la tensión que reciba el fotodiodo, además se contara con recipientes que contendrán la muestras y algunos otros accesorios que permitirán el funcionamiento del prototipo.

3.3.- Prototipo

El prototipo será montado sobre una placa board cuya configuración electrónica consistirá en alimentar una fuente de luz, dispuesta de tal manera que pueda emitir la luz en el interior de un recipiente el cual contendrá 30 ml de agua de mar a diferentes concentraciones de analito. El sistema contara con un fotodiodo instalado en la placa board (En el interior del recipiente) es preciso que la emisión de la fuente no tenga contacto directo con el fotodiodo porque buscamos captar la ondas electromagnéticas que serán producto de la excitación del analito, el fotodiodo ira conectado a una resistencia (ver figura 9 + V_{out} -) en donde se tomaran las medidas de tensión en corriente continua.

Se pretende reconocer la presencia o ausencia del analito, para lo cual se prepararon seis muestras a diferentes concentraciones de gasolina de 97 octanos desde 0 hasta 10 ml, a las cuales se les emitirá con 2 tipos de fuentes de luz, en primer lugar con una bombilla de 5mm led blanco 20 m amperios y posteriormente con una linterna que emite con nueve bombillas similares al primer caso, para ambas fuentes de luz se emitirá con luz blanca, rojo, naranja, azul y violeta a fin de imitar las diferentes longitudes de onda del espectro, (ver figura 10) luego de suceder el fenómeno físico (emisión del analito) en el fotodiodo receptor se producirá un aumento de la circulación de corriente cuando es excitado por la luz, el sistema estará dispuesto de tal manera que tanto la emisión como recepción no se vean comunicadas, por lo que se instalara una barrera asimismo debe preverse que fuentes de luz externas disminuyan la precisión.

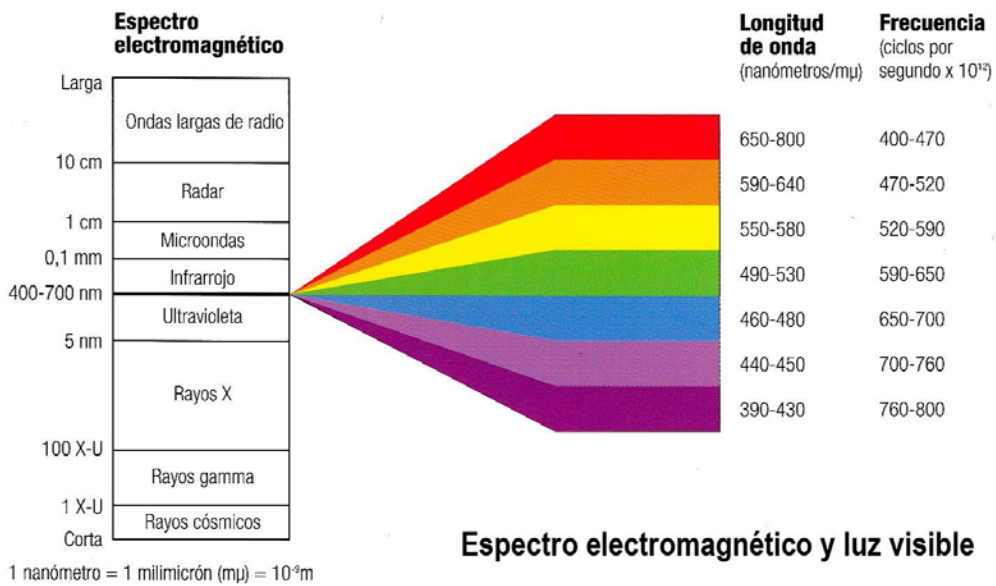


Figura 10.- Gama de colores entre 800 y 390 nanometros. (Fuente [9])

Durante el montaje de la fuentes de emisión y receptor se decidió posicionar la bombilla de manera que ilumine directamente sobre el líquido, así como para evitar posibles variaciones debido al ángulo y la distancia entre la toma de contacto de la fuente con el líquido. (Ver figura 11)

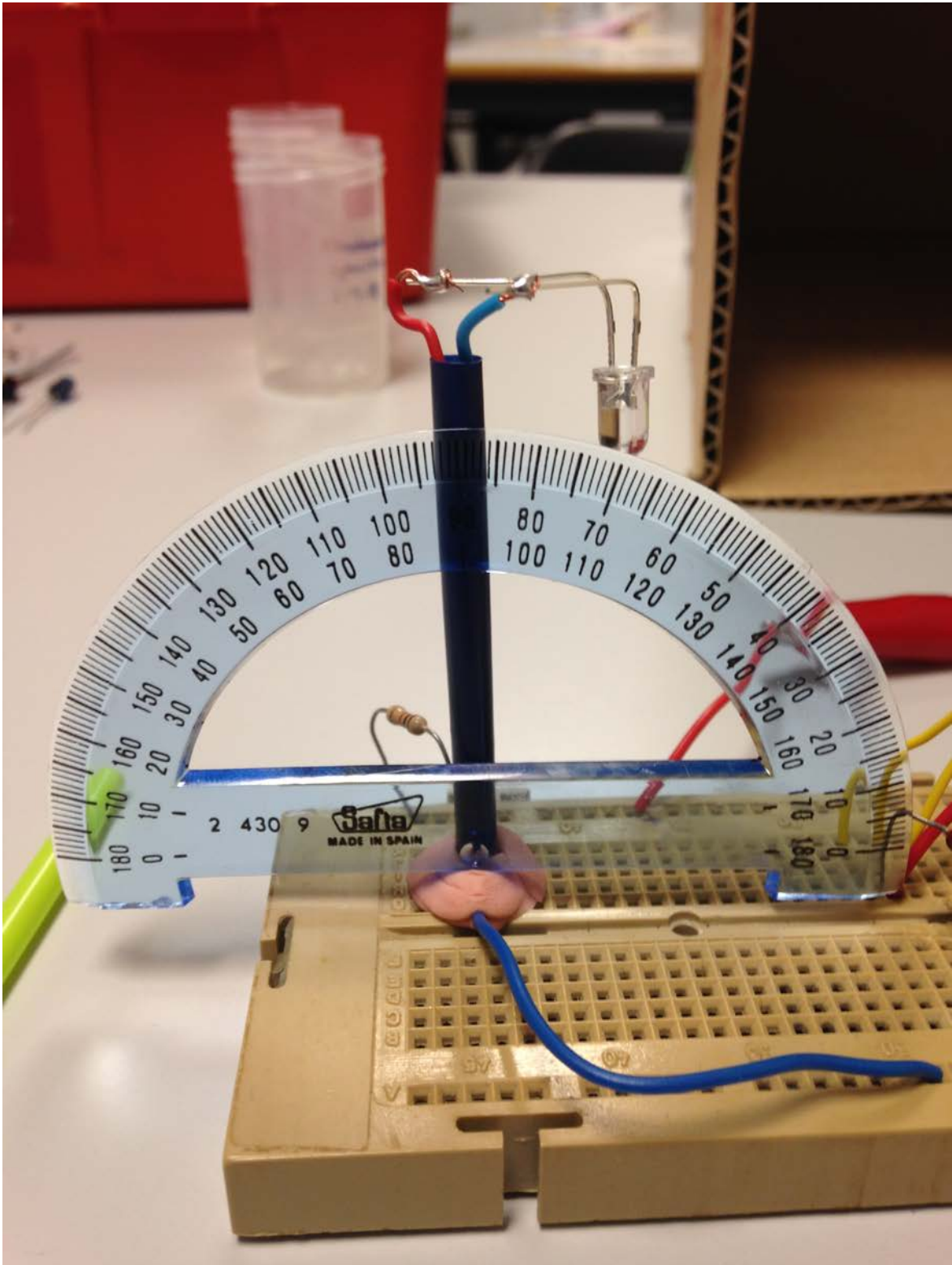


Figura 11.- Comprobación del ángulo en el montaje de la fuente de luz.

Finalmente se posiciono la fuente de tal manera que emita directamente sobre la muestra y la cara detectora del fotodiodo en paralelo a la superficie flotante del hidrocarburo, asimismo la barrera entre de los dispositivos fue hecha de cartón

material que no permite el paso de las ondas lumínicas en el interior del recipiente, ver figura 12.



Figura 12.- Disposición grafica del prototipo, la fuente de luz emitirá directamente sobre el líquido y el fotodiodo se encontrara instalado de tal manera que la cara que recibe energía estará paralela al líquido.

CAPÍTULO 4: SELECCIÓN DE MATERIAL PARA EL DESARROLLO DEL PROTOTIPO

4.1.- Fuente de luz

Se busco en el mercado local e internacional los componentes principales que fueron detallados en el capítulo 3, tanto el fotodiodo receptor y una fuente de luz en ambos casos deben combinar factores relacionados a características técnicas, bajo coste, tiempo de entrega, el resumen de dicha búsqueda se encuentra en las tabla I y II.

Posibles fuentes de luz						
Producto	Características	Vida Util	Tiempo entrega	Cantidad	Costo Unitario	Empresa
Bombilla UV	9W MH COSMETICS	-	15-45 días	-	9 €	http://www.shopmania.es/other/p-bombilla-uv-9w-mh-cosmetics-169016984
Lámpara de fototerapia para Máquina UV de Uña	9W/365nm	-	15-45 días	-	4 €	http://www.amazon.es/ENV%C3%8DO-GRATIS-Bombilla-m%C3%A1quina-l%C3%A1mpara/dp/B00KF7T9M8
UV light.	395nm / 51 led	-	5 a 7 días	min. 1000	7 €	-
Bombilla UV led 365nm	20mm/3w/365nm / luz de alta potencia	-	60 días	min. 10	5.5 \$	http://es.aliexpress.com/item/10pcs-3W-365nm-UV-LED-ultraviolet-LED-chip-light-High-Power-bead-with-20mm-pcb/1425433482.html
Bombilla UV led 365nm	5mm/3-3.4 w/365nm(395-400) purpura brillante	50000-80000 horas	15-40 días	min. 1000	0.03 \$	http://es.aliexpress.com/item/FREE-SHIPPING-5MM-Round-365nm-uv-led-365NM-UV-LED-Wavelength-395-400/1140045711.html
Bombilla UV led 365nm	20mm/1w-3w/365nm/ luz de alta potencia	50000 horas	15-45 días	min. 10	12.99\$	http://es.aliexpress.com/item/1W-3W-365nm-UV-LED-ultraviolet-LED-chip-light-High-Power-bead-with-20mm-pcb/1202170361.html
Bombilla UV led 365nm	5mm/365nm(360-370)	-	3-7 días	min. 50	0.5 \$	http://spanish.alibaba.com/p-detail/5mm-365nm-uv-led-300003095315.html
Bombilla UV led 365nm	365nm/1Wde alta potencia	50000 horas	3-7 días	min. 100	0.18 \$	http://spanish.alibaba.com/p-detail/1w-365nm-uv-de-alta-potencia-led-300001367624.html
Bombilla UV led 365nm	5mm/365nm/ long de onda: 360-370	50000 horas	1-2 días	min. 10	22,86 €	http://es.farnell.com/osa-opto-light/eold-365-525/led-uv-5mm-365nm/dp/2313512?CMP=oss_Google-UK_ProductDetail_Redirect

Luz UV laser	365nm /de puntero láser Brillipower	-	-	-	20 €	http://www.alibaba.com/product-detail/Brillipower-laser-pointer-uv-light-led_1589578723.html
LED UV laser	365nm/10w/puntero láser de luz	50000 horas	-	-	30 €	http://www.alibaba.com/product-detail/10w-high-power-leds-UV-365nm_1598226268.html

Tabla I.- Resumen de posibilidades según el mercado internacional para adquisición de fuente luz.

4.2.- Receptor

Fotodiodos					
Producto	Características	Tiempo entrega	Cantidad	Costo Unitario	Empresa
Fotosensible photodiode módulo de detección de la luz brillo detección	3.3V-5V/32X14mm	15 a 60 días	mas de 3	6 €	http://es.aliexpress.com/item/Photosensitive-Module-Photodiode-Module-Light-Detection-Brightness-Detection-4-wire-
Fotodiodo UV	250nm ~1100nm/2.54X5.08mm	15 a 60 días	-	54 €	http://www.digikey.com/product-search/en?pv1504=12&FV=ff4001e%2Cfff803c8&k=365N&mnonly=0&newproducts=0&
Photoconductive Detector To achieve high speeds, these detectors should be reverse biased.	Typical response times from 10 ns to 250 ns can be achieved with a 10V/ pectral range extends from 350 to 1100 nm	15 a 60 días	-	800 €	http://www.osioptoelectronics.com/standard-products/silicon-photodiodes/general-purpose-photodiodes/photoconductive-devices.aspx
Silicon NPN Phototransistor	380 nm ... 1180 nm (SFH 309),	7 días	minimo 1000	0.22 €	http://www.osram-os.com/Graphics/XPic2/00101811_0.pdf/SFH%20309,%20SFH%20309%20FA.%20Lead%20(Pb)%20Free%20Product%20-
Silicon NPN Phototransistor	880 nm...1120 nm (SFH 309 FA)	7 días	minimo 1000	0.22 €	http://www.osram-os.com/Graphics/XPic2/00101811_0.pdf/SFH%20309,%20SFH%20309%20FA.%20Lead%20(Pb)%20Free%20Product%20-
Diodos LED THT L-53LSRD	5mm, hasta 700nm	7 días	minimo 1000	0.1 €	http://www.tme.eu/es/katalog/?gclid=Cj0KEQjw3lieBRDI1oG0gr_PweoBEIQAwGHVw0NjCVuvKwUMfzc7NQ5Vt3gH27RdwNdolYIA1V6w16MaA

Tabla II.- Alternativas evaluadas en el proceso de selección del receptor.

Finalmente se compro 2 bombillas LED UV, 1 bombilla LED Blanco, 1 diodo infrarrojo emisor y un diodo infrarrojo receptor, el costo total fue de 3.38 euros. El fotodiodo S186P y materiales adicionales fueron asignados por la universidad.

Capítulo 5: Pruebas

Inicialmente se efectuaron pruebas entre la fuente de luz y el fotodiodo a distancias variadas con la finalidad de comprobar la excitación del fotodiodo ante la recepción de luz blanca, dichas pruebas se realizaron a diferentes distancias 1 cm, 2 cm y 3 cm, donde se comprobó que a mayor distancia y oscuridad las tensiones son menores, esta prueba solo ha sido referencial para verificar que existe reacción (ver figura 13).

Luz azul 450-495 nm. : 0,029 v

Luz blanca : 0.042 v

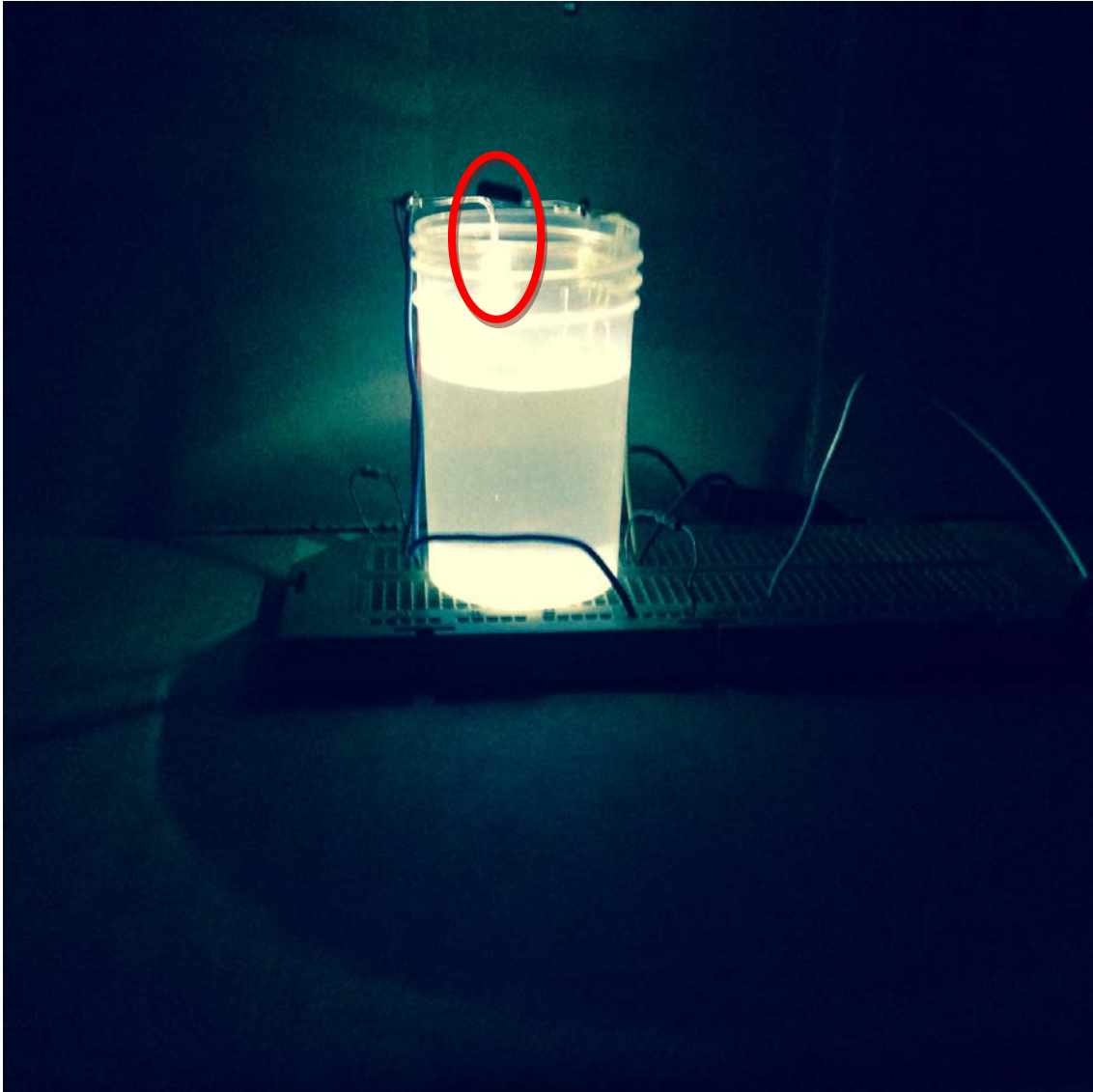


Figura 13.- Pruebas preliminares de sensibilidad

5.1.- Pruebas con bombilla de 12 m Amperios

Para estas pruebas se utilizó 6 muestras que contenían 30 mililitros de muestra a concentraciones de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ml de gasolina de 97 octanos respectivamente, la bombilla se calibró a 1 cm de la superficie de muestra, asimismo se efectuó la prueba

con emisión de 5 diferentes longitudes de onda (violeta, azul, verde, naranja y rojo) y luz blanca (ver figuras 14 y 15).

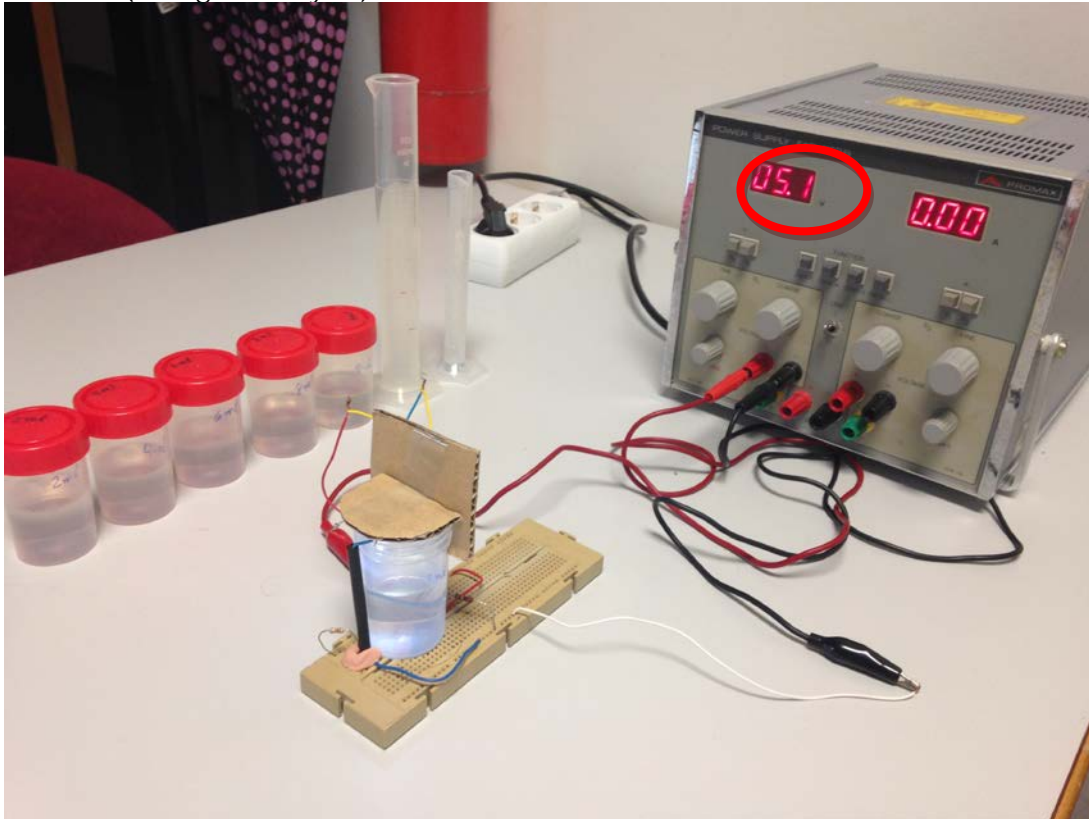


Figura 14.- Sistema listo para efectuar pruebas, nótese la variabilidad del voltaje de la fuente.

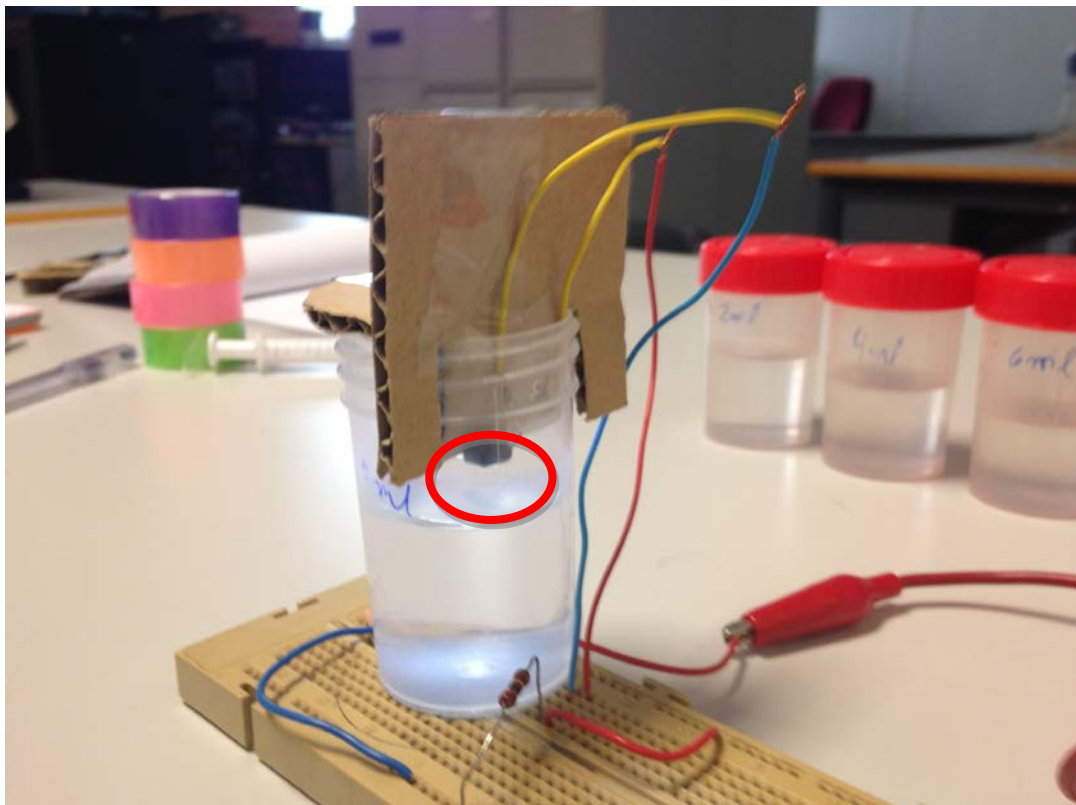


Figura 15.- Vista del fotodiodo

El multímetro es el instrumento electrónico con el cual se toman datos de tensión en voltios, con dichos datos podremos verificar si existe alguna variación entre la señal a diferentes concentraciones de gasolina (ver figura 16).

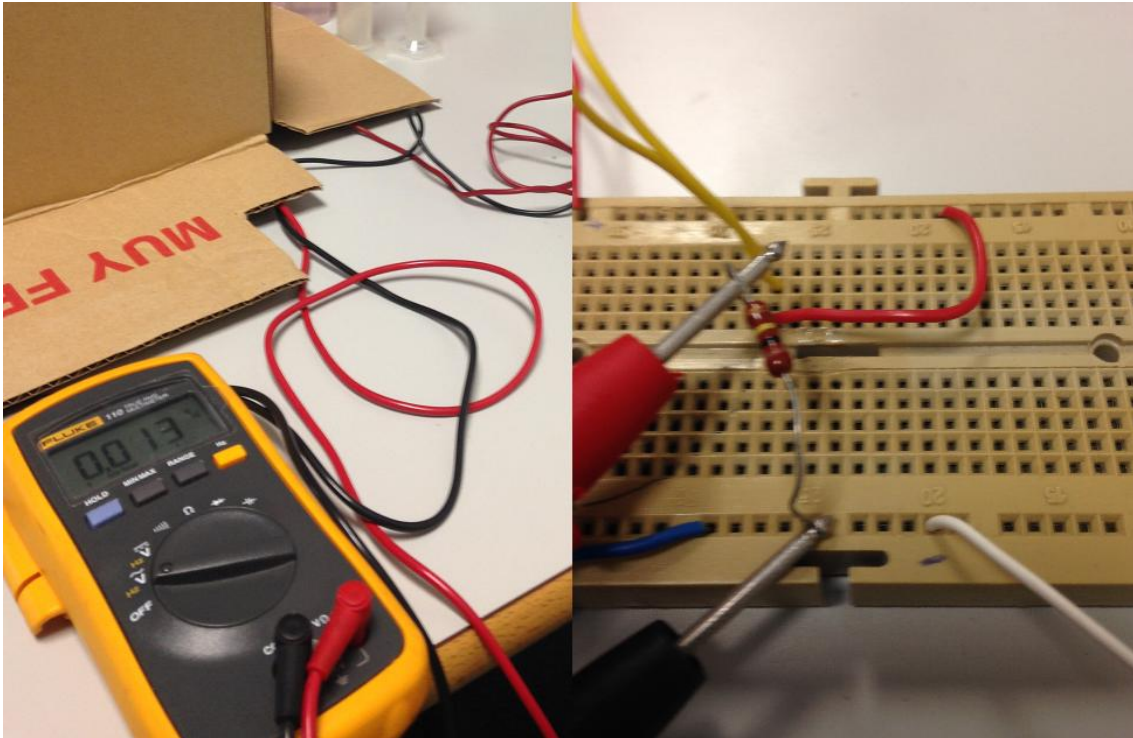


Figura 16.- Posición correcta del multímetro para toma de datos, nótese que se trato de oscurecer la área de la muestra, por lo que se presentaron dificultades de precisión al momento de tomar datos.

Se intento mantener una condición tal que el sistema no se vea afectado por factores externos, como iluminación natural o artificial, como se puede apreciar en la figura 17 mientras se conectaba el multímetro con la resistencia se debía de tomar nota de la lectura de tensión en simultaneo, (ver figura 9 + V_{out} -).

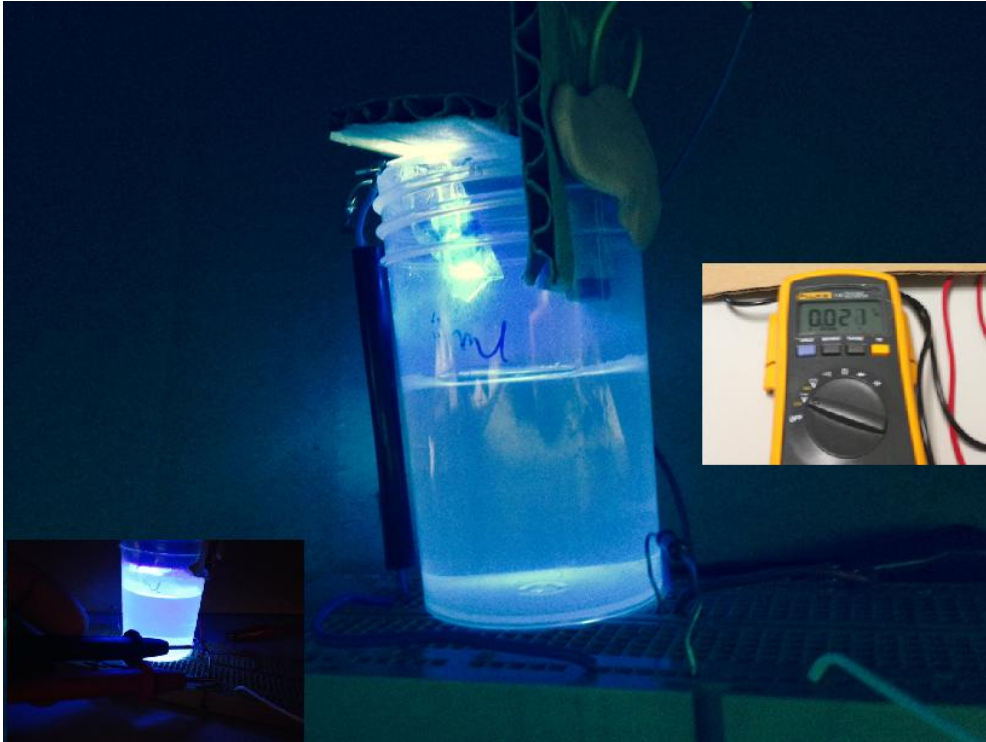


Figura 17.- Toma de datos

Las lecturas de tensión fueron anotadas y digitalizadas inmediatamente después de culminar las pruebas con el fin de evitar errores, las lecturas usualmente tenían variaciones debido a la dificultad para su hacer contacto entre la resistencia y los terminales del multímetro, debido a que el sistema estaba en el interior de una caja que servía de aislante con el exterior, como se muestra en la figura 18.

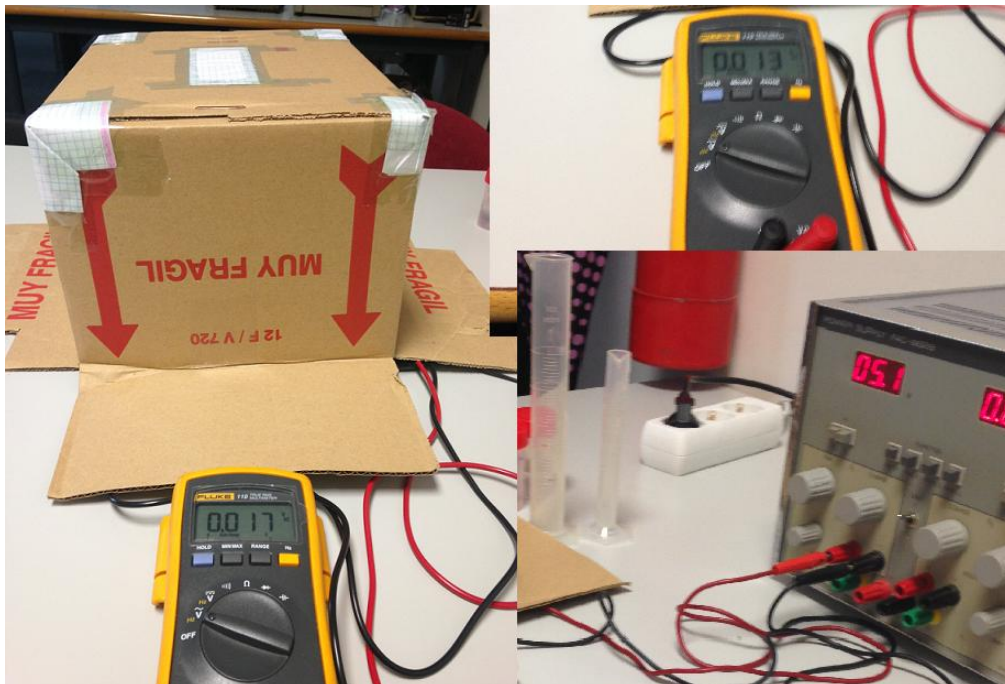


Figura 18.- Lectura de tensión con el multímetro

Los resultados fueron distribuidos en cuadros de tal manera de poder visualizar la variación de tensión entre las diferentes concentraciones de gasolina de 97, en la tabla III se observan los resultados al aplicar la luz violeta sobre las muestras con diferentes concentraciones, nótese la variación entre la muestra que no contiene gasolina y el resto.

Violeta		390 - 430 nm	
Fuente		20 mAmp	
Muestra		30 ml	
Color	[] Gasolina 97	Tensión (v)	
Violeta	0	0.015	
Violeta	2	0.008	
Violeta	4	0.008	
Violeta	6	0.008	
Violeta	8	0.007	
Violeta	10	0.007	

Tabla III.- Resultados obtenidos con emisión de luz violeta.

A continuación en la figura 19 se puede apreciar con mayor claridad la diferencia entre la señal de tensión que se obtiene con la muestra a 0 ml de concentración de gasolina, se observa una tendencia regular entre las muestras que si contienen gasolina, no es posible diferenciarlas entre sí.

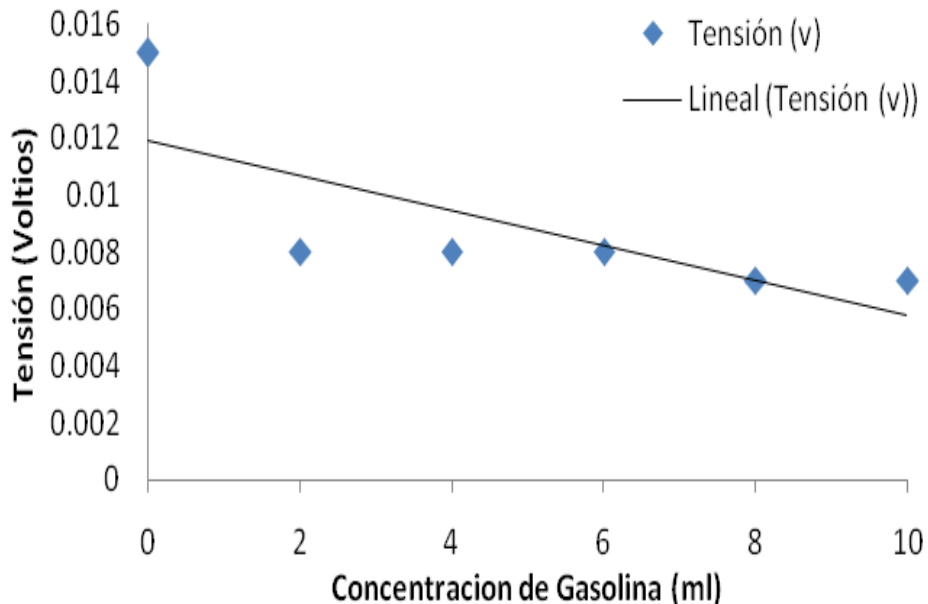


Figura 19.- Señal de tensión (v) versus Concentración con luz violeta

La tabla IV, nos muestra los resultados de las muestras al ser expuestas a la luz azul que debería emitir entre 460 – 480 nm. A diferencia de la tabla anterior la señal de la muestra de 0 ml. presenta un valor menor que la tendencia del resto, no pudiéndose determinar resultados concluyentes.

Azul		460 - 480 nm	
Fuente		20 mAmp	
Muestra		30 ml	
Color	[] Gasolina 97	Tensión (v)	
Azul	0	0.011	
Azul	2	0.010	
Azul	4	0.013	
Azul	6	0.011	
Azul	8	0.012	
Azul	10	0.014	

Tabla IV.- Resultados obtenidos con emisión de luz azul.

En la figura 20 se observa una tendencia contraria a la tendencia obtenida por el violeta, los valores son muy cercanos entre si, por lo que no se considero como resultados concluyentes.

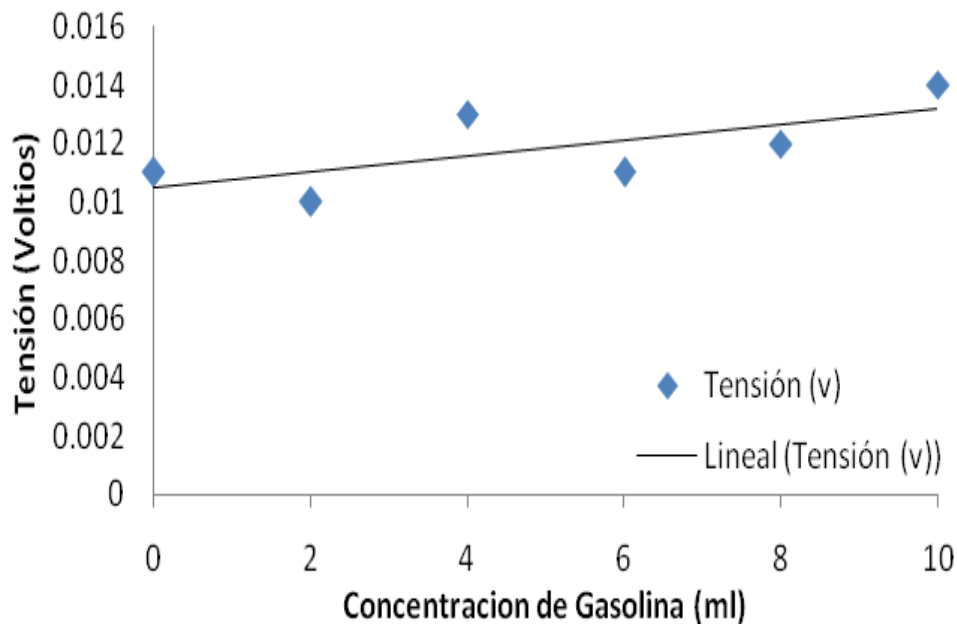


Figura 20.- Señal de tensión (v) versus Concentración con luz azul

El color verde generó señales muy similares entre sí, excepto la señal de la muestra de concentración de 2 ml. en los resultados de la tabla V no se puede determinar diferencias.

Verde		490 - 530 nm	
Fuente		20 mAmp	
Muestra		30 ml	
Color	[] Gasolina 97	Tensión (v)	
Verde	0	0	0.011
Verde	2	2	0.008
Verde	4	4	0.012
Verde	6	6	0.011
Verde	8	8	0.012
Verde	10	10	0.012

Tabla V.- Resultados obtenidos con emisión de luz verde

La figura 21 se observa una relación entre 0.011 y 0.012 excepto por la concentración de 2 ml. de gasolina de 97, dado que los resultados han sido comprobados, considerando que pueden haber sido afectados por iluminación externa y oscilación del voltaje de fuente (en todos los casos), la prueba con el color verde no se ha considerado concluyente.

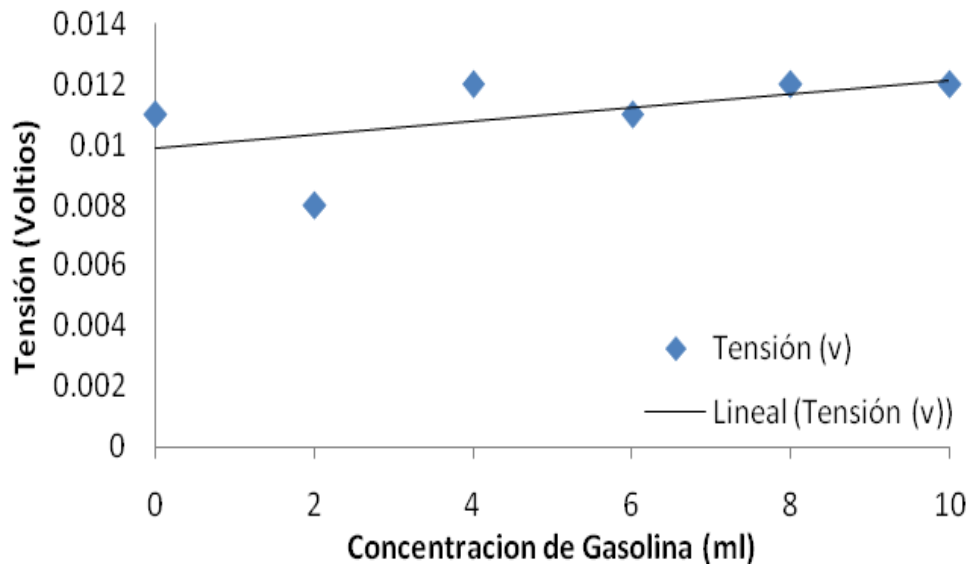


Figura 21 .- Señal de tensión (v) versus Concentración con luz verde

La iluminación con el color naranja se muestra en la tabla VI, donde se observa una relación entre las muestras que contenían gasolina, en tal sentido podríamos considerar que la señal es independiente de la concentración, en todas las muestras el combustible ha formado una capa en la superficie diferenciándose visiblemente por el espesor.

Naranja 590 - 640 nm		
Fuente	20 mAmp	
Muestra	30 ml	
Color	[] Gasolina 97	Tensión (v)
Naranja	0	0.011
Naranja	2	0.008
Naranja	4	0.009
Naranja	6	0.009
Naranja	8	0.009
Naranja	10	0.009

Tabla VI.- Resultados obtenidos con emisión de luz naranja

En la figura 22 podemos observar la diferencia entre la muestra que no posee gasolina y las que si poseen, por lo que se ha decidido considerar esta longitud de onda y corroborar resultados.

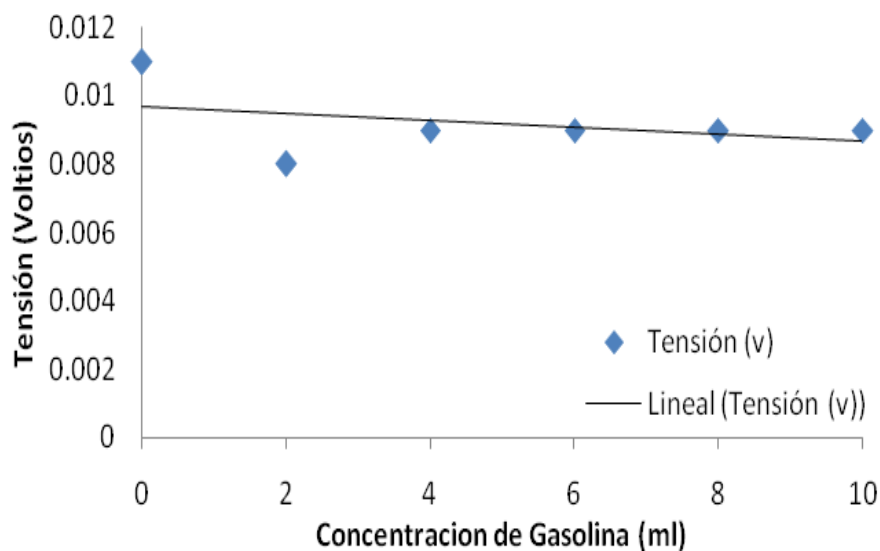


Figura 22 .- Señal de tensión (v) versus Concentración con luz naranja

Los resultados al efectuar pruebas con el color rojo han sido muy variables se resalta que esta prueba tuvo los valores mas bajos de tensión 0.007 v. según se aprecia en la tabla VII.

Rojo		650 - 800 nm	
Fuente	20 mAmp		
Muestra	30 ml		
Color	[] Gasolina 97	Tensión (v)	
Rojo	0	0.012	
Rojo	2	0.010	
Rojo	4	0.007	
Rojo	6	0.007	
Rojo	8	0.011	
Rojo	10	0.007	

Tabla VII.- Resultados obtenidos con emisión de luz roja

La figura 23 nos demuestra la inestabilidad entre las señales por lo que ha considerado resultados no concluyentes.

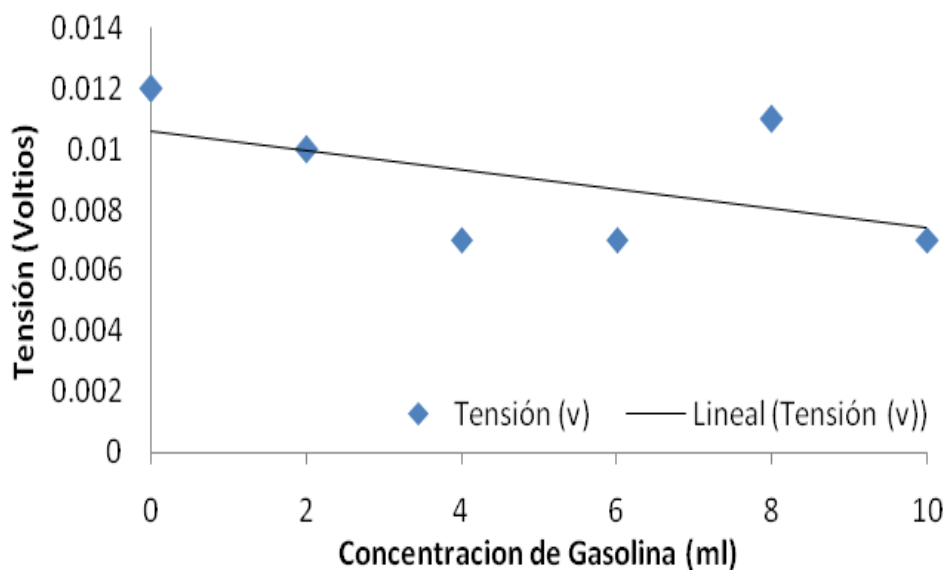


Figura 23 .- Señal de tensión (v) versus Concentración con luz roja

Finalmente los resultados con luz blanca se aprecian en la tabla VIII, en esta prueba se ha obtenido el resultado mas elevado de tensión, podria deberse la luz blanca abarca todas las longitudes de onda y que para los casos anteriores nuestro fotodiado es limitado en cuando a su sensibilidad.

Blanco		
Fuente	20 mAmp	
Muestra	30 ml	
Color	[] Gasolina 97	Tensión (v)
Blanco	0	0.018
Blanco	2	0.009
Blanco	4	0.010
Blanco	6	0.010
Blanco	8	0.011
Blanco	10	0.011

Tabla VIII.- Resultados obtenidos con emisión de luz blanca.

La figura 24 permite apreciar la tendencia de las señales de las muestras que poseen gasolina, asimismo al llegar a esta última prueba se observa que la media entre los resultados que poseen gasolina es muy similar, se puede considerar que la iluminación con luz blanca permite determinar presencia de gasolina.

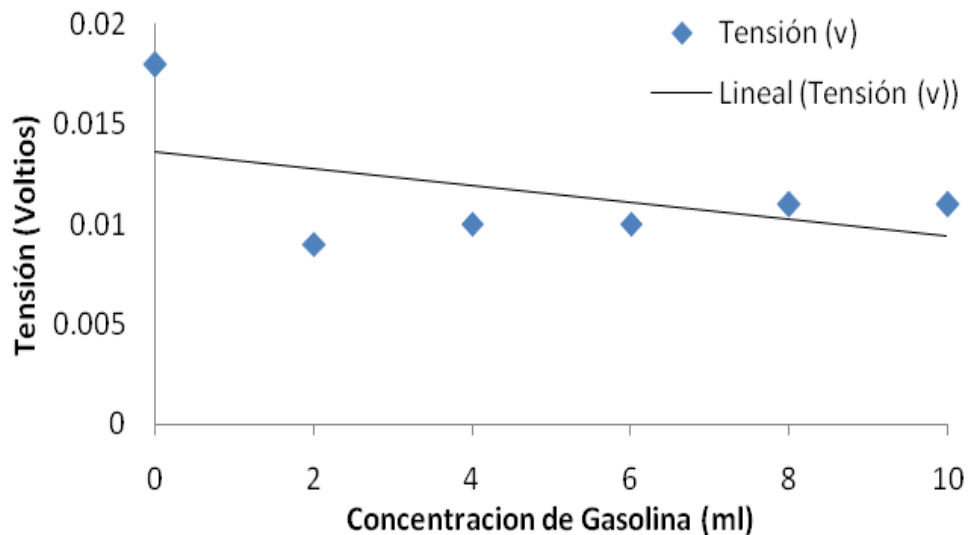


Figura 24.- Señal de tension (v) versus Concentración con luz blanca

5.2.- Pruebas con linterna led

Se realizaron pruebas con una linterna led compuesta por 9 bombillas equivalentes a 12 mAmp cuya fuente de energía eran 3 baterías "AAA". Se trabajo de la misma manera que el apartado 5.1, se uso los mismos colores y condiciones (ver figura 25) pero los resultados no fueron los deseados por lo que no se han considerado en el presente proyecto.

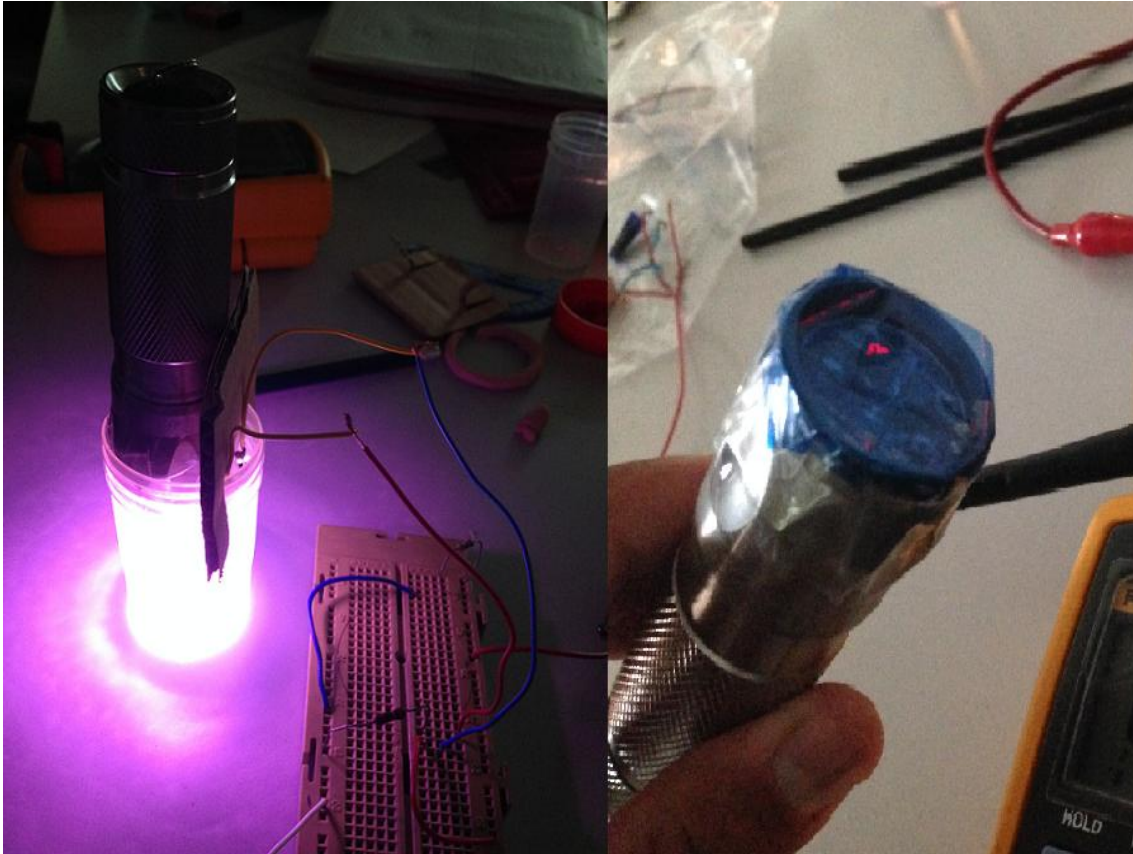


Figura 25.- Pruebas con diferente fuente de luz

5.3.- Pruebas de comprobación con fuentes que proporcionaron los mejores resultados

Se observó una variación en la señal de las pruebas realizadas con los colores violeta, naranja y blanco, por lo que se decidió tomar mayor cantidad de datos comprobatorios, para lo cual se sacaron 10 lecturas por color, las cuales se detallan a continuación.

A continuación se presenta la tabla IX, los resultados con las pruebas con el color blanco fueron realizadas en 10 oportunidades para cada muestra, los resultados en el caso de la muestra sin gasolina son elevados pero muy variados entre, por contraparte los resultados de la muestra con gasolina mantienen una tendencia.

Blanco					
Fuente		20 mAmp			
Muestra		30 ml			
Prueba 1	[] Gasolina 97 (ml)	Tensión (v)	[] Gasolina 97 (ml)	Tensión (v)	
1	0	0.018	2	0.010	
2	0	0.019	2	0.011	
3	0	0.020	2	0.011	
4	0	0.014	2	0.010	
5	0	0.015	2	0.010	
6	0	0.020	2	0.010	
7	0	0.023	2	0.010	
8	0	0.015	2	0.010	
9	0	0.019	2	0.010	
10	0	0.019	2	0.010	

Tabla IX.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz blanca.

La figura 26 grafica la tensión detectada para las 2 muestras, se aprecia claramente respuestas diferentes ante la presencia y ausencia de gasolina.

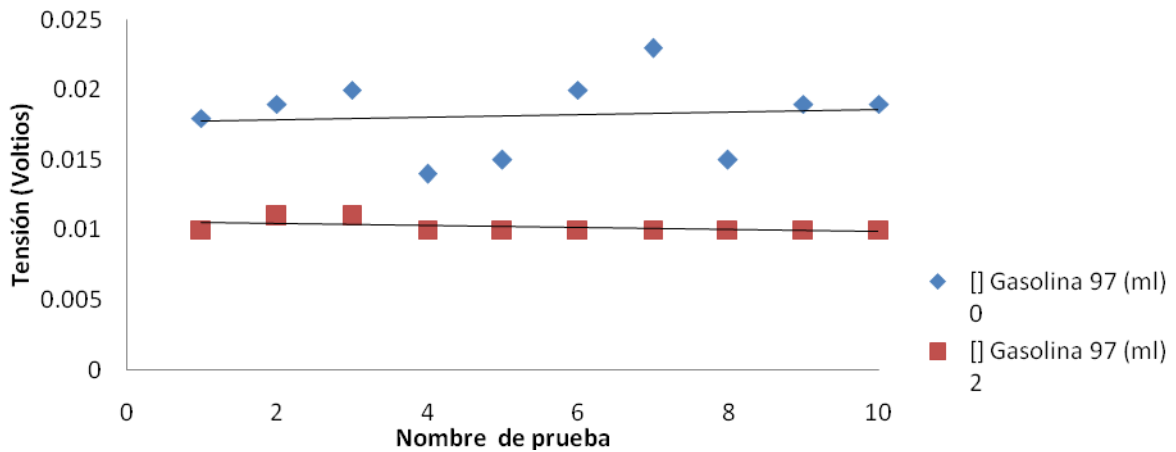


Figura 26 .- Señal de tensión (v) a dos 0 y ml de concentración de gasolina 97

La tabla X, corrobora lo analizado en las primeras pruebas existe una similitud entre las respuestas de presencia y ausencia, asimismo en ausencia de gasolina tenemos un valor mayor, por lo que empezamos a tener en cuenta ese dato para investigar el motivo.

Naranja		590 - 640 nm		
Fuente		20 mAmp		
Muestra		30 ml		
Prueba 1	[] Gasolina 97 (ml)	Tensión (v)	[] Gasolina 97 (ml)	Tensión (v)
1	0	0.011	2	0.008
2	0	0.012	2	0.008
3	0	0.011	2	0.007
4	0	0.011	2	0.007
5	0	0.011	2	0.007
6	0	0.011	2	0.007
7	0	0.010	2	0.007
8	0	0.011	2	0.007
9	0	0.011	2	0.007
10	0	0.010	2	0.007

Tabla X.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz naranja

La figura 27 nos demuestra la tendencia de ambas muestras, en ambos casos hay una estabilidad que permite concluir que esta longitud de onda puede determinar presencia o ausencia de gasolina.

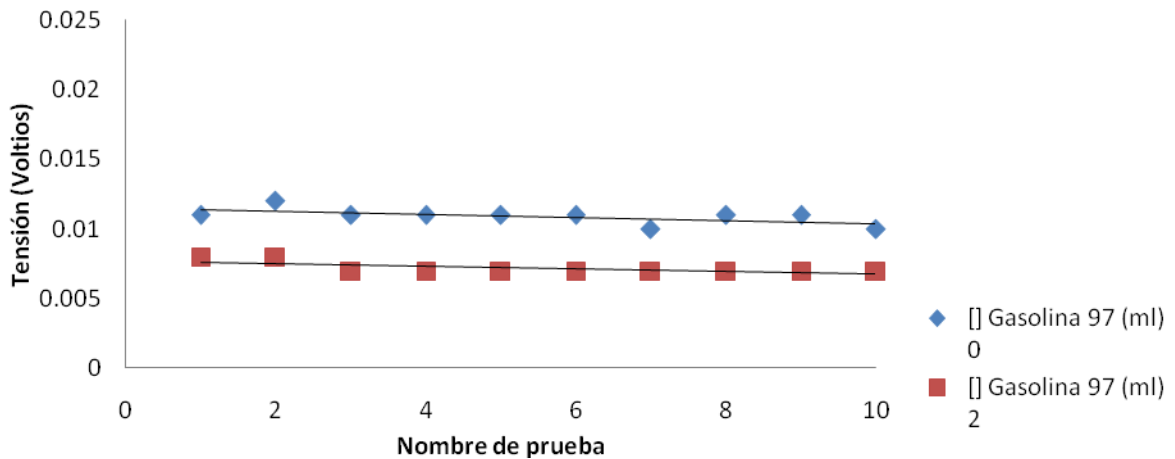


Figura 27 .- Señal de tensión (v) a dos 0 y ml de concentración de gasolina 97

La tabla XI detalla los resultados con el color violeta, los valores de tensión entre las muestras presentan similitud sobre todo en las señales de presencia.

Violeta		390 - 430 nm		
Fuente	20 mAmp			
Muestra	30 ml			
Prueba 1	[] Gasolina 97 (ml)	Tensión (v)	[] Gasolina 97 (ml)	Tensión (v)
1	0	0.014	2	0.007
2	0	0.013	2	0.008
3	0	0.013	2	0.007
4	0	0.013	2	0.005
5	0	0.014	2	0.007
6	0	0.017	2	0.007
7	0	0.015	2	0.007
8	0	0.014	2	0.007
9	0	0.014	2	0.008
10	0	0.015	2	0.007

Tabla XI.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz violeta

La figura 28 nos permite determinar presencia o ausencia de gasolina, en este caso se ha obtenido el valor más bajo de presencia, 0.005, podemos tener en cuenta que puede ser resultado de alguna variación de la fuente.

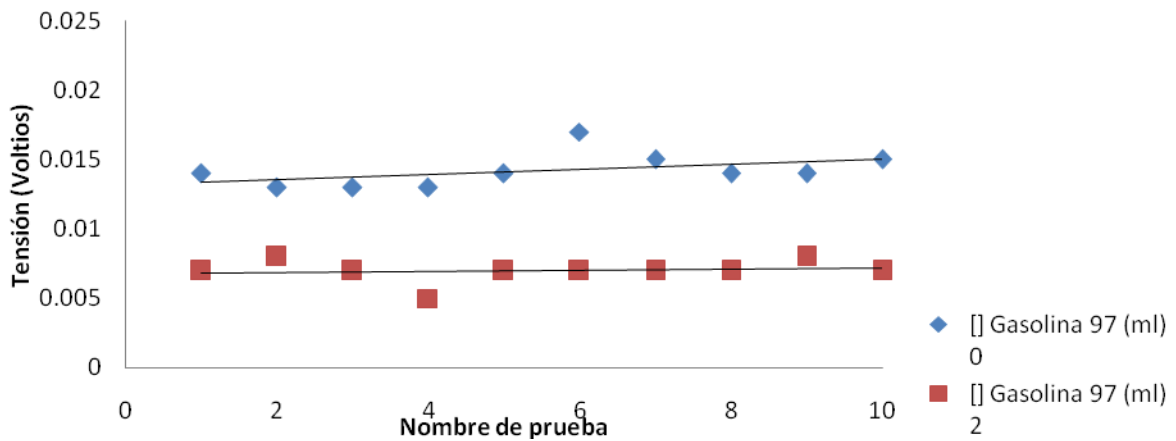


Figura 28.- Resultados obtenidos con 10 pruebas consecutivas de luz violeta

Capítulo 6: Conclusiones

6.1.- Cumplimiento del objetivo

La experiencia adquirida en el empleo del fenómeno físico de fluorescencia inducida como herramienta detectora de hidrocarburos y la implementación de un prototipo han sido satisfactorias y pueden ser mejoradas con ciertas modificaciones. Se logro obtener diferentes lecturas con el tensiómetro, lo que sugiere haber seguido el camino correcto y la comprensión del fenómeno físico, sobre todo cuando se trata de determinar presencia / ausencia del hidrocarburo. Hace falta más tiempo y medios económicos para desarrollar un sistema acorde con los objetivos.

6.2.- Conclusiones sobre el proyecto.

Definitivamente de momento es posible detectar presencia o ausencia de gasolina, con una adecuada gestión de adquisición de materiales como bombillas que emitan longitudes de onda determinadas y fotodiodos construidos para reconocer dichas longitudes de onda. En este caso el fotodiodo nos dio ciertas diferencias entre presencia y ausencia de gasolina, mas no fue capaz de determinar diferencia alguna cuando se probó la misma fuente de luz con diferentes concentraciones de gasolina, pese a que las capas visibles de hidrocarburos eran notablemente diferentes entre sí.

Complementar la lectura de tensión con un tipo de amplificador de señal electrónico que permita notar una mejor diferencia entre las respuestas.

De conseguirse implementar una red de sensores para monitoreo ambiental en un puerto, se tendría una herramienta que reemplazaría personal representante de la autoridad controladora, el mismo que podría dedicarse a otro tipo de tareas. Asimismo la sola presencia de un sensor redundaría en el cumplimiento de las normas por parte de los capitanes, patrones y gente vinculada a las operaciones portuarias.

6.3.- Problemas encontrados y cómo se han solucionado.

La base sobre la cual se realizo este análisis era un sensor que emitía determinada longitud de onda y el espectrofotómetro era capaz de reconocer de manera muy precisa dicha emisión, a diferencia de lo anterior en este caso no contamos con un espectrofotómetro intentamos crear uno "casero" el fotodiodo no era capaz de abarcar el espectro electromagnético tan grande como el diseño original, por lo que los resultados presentan valores de tensión muy bajos.

La búsqueda de los materiales adecuados que combinen características técnicas y bajo coste para efectuar las pruebas, resulto ser uno de los mayores inconvenientes ya que la mayoría de los productos son producidos en naciones extranjeras por lo que hace complejo su adquisición ya que las ventas no son unitarias sino en algunos casos hasta de un mínimo de 1000 unidades lo cual incrementa el precio, por lo que se opto por alternativas en el mercado local.

El desconocimiento de la parte electrónica genero algunas fallas durante el proceso de confección, perdiendo incluso materiales que pudieron ser útiles para contar con una mayor cantidad de pruebas, como las bombillas uv e infrarrojas que fueron estropeadas por un incorrecto uso de la tabla board.

Durante el proceso de pruebas una de las dificultades más importantes fue lograr precisión en la toma de datos con el tensiómetro, debido a que el espacio para la toma manual de resultados resultaba muy estrecho.

La fuente de energía presentaba variaciones, dichas variaciones afectan directamente la intensidad lumínica de la bombilla, por lo que es un factor que genera imprecisión al sistema.

6.4.- Aportaciones personales.

La parte inicial del proceso de investigación, el denominado “estado del arte” me ha permitido obtener una visión amplia de las diferentes tecnologías actuales empleadas para este tema, he podido conocer acerca de los fenómenos físicos y químicos relacionados a la identificación de hidrocarburos.

Durante el proceso de investigación he aprendido acerca de las técnicas de sensibilidad lumínica para identificación de hidrocarburos.

La ejecución del sistema me dio la posibilidad de comprender de manera básica el uso de la electrónica como herramienta fundamental en el día a día del ser humano y en este caso como medio complementario para la detección.

6.5.- Futuras líneas de trabajo.

A raíz de los estudios realizados en esta tesina de máster, hemos observado que pueden iniciarse varias líneas futuras. Estas son las que se citan a continuación:

- Realizar pruebas que determinen la capacidad del sensor ante otros tipos de hidrocarburos frecuentes en los puertos y embarcaderos, como diesel, aceite, hidrolina, bunker y biodisel.
- Estudiar si es posible reducir el coste de desarrollo del sensor diseñado, considerando piezas que deben ser incorporadas al mismo, tales como fuente de energía, transreceptor, microcontrolador y memoria.
- Desarrollo de un espectrómetro casero que pueda detectar con precisión, posteriormente implementarlo en el desarrollo del sensor con tecnología de inducción lumínica.
- Diseñar la carcasa con una impresora 3d, para que pueda ser utilizado bajo el agua.
- Estudiar la instalación de una red de sensores y la transmisión inalámbrica de la información a un centro de control ubicado en tierra y a corta distancia.

Bibliografía:

- [1] ARQUES J., GONZALES V. y JIMENEZ J. (2013) "Fluoro-sensing applied to detection and identification of hydrocarbons in inland waters" (Study of the impact of different UV light sources) en "Institute of Electrical and Electronics Engineers". International Conference on Networking, Sensing and Control" (ICNSC), <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/abstractSimilar.jsp?arnumber=6548735&tag=1> [Consulta 10 Julio 2014].
- [2] BABICK F., SCHIEBL K., STINTZ M., (2011) "Van-der-Waals interaction between two fractal aggregates" en *Advanced Powder Technology* Vol. 22, No .2, p. 220–225
- [2] BRATOV A., PERAL J. y ALEGRET S. "Sensores químicos piezoeléctricos" en *Química analítica*, Vol.14 No.1 p. 3-16.
- [3] BREY M., (2010) Estudio medio ambiental según el protocolo MARPOL 73/78 de un buque petrolero de 140.000 D. W. T. con segregación de productos en Proyecto fin de carrera Ingeniería Técnica Naval, Universidad de Cádiz.
- [4] DICKERT F. L. y TORTSCHANOFF M.(1999) "Molecularly Imprinted Sensor Layers for the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water" en *Analytical Chemistry*, Vol. 71, No. 20, p. 4559-4563.
- [5] ESINDUS, S.A., Detector de hidrocarburos en agua, modelo Leakwise ID 221 <http://static.plenummedia.com/35570/files/20120724094512-nota-tecnica-id221.pdf> [Consulta: 1 de Julio 2014].
- [6] GONZALES F. (2008) "Nuevas tendencias en el transporte marítimo" en *Revista Galega de Economía*, Vol. 17, No. 1.
- [7] GUNATILAKA A., MOSCETTA P., y SANFILIPPO L., (2007) Recent Advancements in Water Quality Monitoring – "The use of miniaturized sensors and novel analytical measuring techniques for in-situ and on-line real time measurements", International Workshop on Monitoring and Sensor for Water Pollution Control, June 13-14 2007, Beijing, China.
- [8] MASTANDREA C., CHICHIZOLA C., LUDUEÑA B., SÁNCHEZ H., ALVAREZ H., GUTIERREZ A., (2005) "Exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos, riesgos para la salud y marcadores biológicos" en *acta bioquímica clínica latinoamericana* vol 39 no. (1) p.27-36
- [9] NANDA V. (1967) "The Torrey Cannon disaster: some legal aspects" en *44 Denv. L.J.* 400 (1967)
- [10] PFANNKUCHE J., LUBECKI L., SCHMIDT H., KOWALEWSKA G. y KRONFELDT H. "The use of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for detection of PAHs in the Gulf of Gdansk (Baltic Sea)" en *Marine Pollution Bulletin* Vol. 64 (2012) p.614–626.
- [11] RIVER ENGINEERING, Smart 50M Oil in water monitor http://www.rivertrace.com/products/marine_applications[Consulta: 5 de Julio 2014]

- [12] SADER E. y SAYYED-AHMAD A. (2013) A“Design of an Optical Water Pollution Sensor Using a Single-Layer Guided-Mode Resonance Filter” en Photonic Sensors Vol. 3, No. 3: p. 224-230.
- [13] TAGUA V (2012) “Los hongos también pueden ver” en “Hablando de ciencia” <http://www.hablandodeciencia.com/articulos/2012/07/24/7548/> [Consulta 2 setiembre 2014]
- [14] VIXIA SYSTEM, Remote Oil Watcher <http://www.lds.ee/> [Consulta: 3 de Julio 2014]