

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR DE GANDIA

Master en Eval. Amb. Ecosist. Marinos y Costeros

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCOLA POLITÈCNICA  
SUPERIOR DE GANDIA

# “Prototipo de Sensor Óptico Subacuático para Mediciones de Oxígeno - Aplicaciones en Buceo Científico”

*TRABAJO FINAL DE MASTER*

Autor/a:

**Aika Silveira Miura**

Tutor/a:

**Jaime Lloret**

Cotutor/a:

**Miguel Rodilla**

*GANDIA, 2020-2021*

# Prototipo de Sensor Óptico Subacuático para Mediciones de Oxígeno - Aplicaciones en Buceo Científico

Aika Silveira Miura  
e-mail: asilmiu@epsg.upv.es

**Resumen** — La actividad humana ha acelerado enormemente los flujos de nutrientes hacia los estuarios y otros ecosistemas marinos costeros, la necesidad de evaluar los impactos en los ecosistemas tiene importancia para el medio ambiente sino también para la salud humana. Unas de las consecuencias de las altas concentraciones del aporte de nutrientes en los ecosistemas costeros o en estuarios es el decrecimiento del oxígeno disponible en el agua o en el sedimento. Los sensores de parámetros fisicoquímicos juegan un papel fundamental en la evaluación de la salud ambiental, en este caso el sensor de oxígeno disuelto en agua se puede utilizar para cuantificar el indicador de contaminación. El objetivo de este trabajo es realizar estudios que proponen un prototipo de sensor de medición de oxígeno en agua. El sensor óptico comprende un sistema que utiliza LED y receptores de señales que cuantifican la concentración de moléculas de oxígeno disueltas en la muestra. Los experimentos se llevarán a cabo para descubrir el rango espectral de detección de oxígeno disuelto en agua, para la calibración del prototipo y al final para adaptación del sistema para utilizar en inmersiones de investigaciones con buceo científico.

**Palabras clave** – *Sensores ópticos, oxígeno disuelto, Power BI, buceo científico, espectrofotometría*

# **Underwater Optical Sensor Prototype for Oxygen Measurements - Applications in Scientific Diving**

**Abstract** — Human activity has greatly accelerated nutrient flows to estuaries and other coastal marine ecosystems, the need to assess impacts on ecosystems is important for the environment but also for human health. One of the consequences of high concentrations of nutrient input in coastal ecosystems or in estuaries is the decrease in available oxygen in water or sediment. The physicochemical parameter sensors play a fundamental role in the evaluation of environmental health, in this case the oxygen dissolved in water sensor can be used to quantify the contamination indicator. The objective of this work is to carry out studies that propose a prototype sensor for measuring oxygen in water. The optical sensor comprises a system that uses LEDs and signal receivers that quantify the concentration of dissolved oxygen molecules in the sample. The experiments will be carried out to discover the spectral range of detection of dissolved oxygen in water, for the calibration of the prototype and finally for adaptation of the system for use in research dives with scientific diving.

**Keywords** – *Optical sensors, dissolved oxygen, Power BI, scientific diving, spectrophotometry*

## DEDICATORIA

Em amor e respeito a todas as minhas gerações passadas de mulheres que acreditaram na sua força maior feminina e enfrentaram o mundo, dedico esse trabalho. Em especial *in memoriam* a Tokie Miura, que até este ano podíamos nos comunicar através dos olhos. A ela que acreditava no poder da educação acima de tudo. Um amor de outras vidas.

## AGRADECIMIENTOS

Em primer lugar, me gustaría agradecer a mis padres Gislene y Kenichi, mi compañero Vinícius, a mis amigos y familia por estar conmigo en este máster apoyándome y aconsejándome siempre.

A los colegas de laboratorio y de la UPV, muchas gracias por la ayuda y partilla de conocimiento.

Agradezco a Jaime Lloret y Miguel Rodilla por aceptaren trabajar conmigo dentro y fuera de la universidad.

Este trabajo está parcialmente financiado por la Fundación Carolina con una beca de máster en cooperación y desarrollo para la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible (convocatoria 2020-2021).

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 DIAGRAMA DE TIPOS DE SENSORES. FUENTE: [23].....	15
FIGURA 2 MICROELECTRODO DE OXÍGENO UTILIZADO EN SEDIMENTOS. FUENTE: [26].....	16
FIGURA 3 SENSOR POLAROGRAFICO DE OXÍGENO DISUELTO. FUENTE: [25]. ....	17
FIGURA 4 SENSOR SBE 43 DE OXÍGENO DISUELTO. ....	18
FIGURA 5 SENSOR SBE 63 DE OXÍGENO DISUELTO. ....	18
FIGURA 6 MÉTODO UTILIZADO PARA INTRODUCCIÓN DE NITRÓGENO EN LAS MEDICIONES PREANÁLISIS EN TUBO DE ENSAYO A LA IZQUIERDA. A LA DERECHA, EL RELOJ DEL CONTROL DE FLUJO DE SALIDA DEL GAS NITRÓGENO.....	25
FIGURA 7 MÉTODO UTILIZADO PARA REALIZAR MUESTRAS A 100 % DE OXÍGENO DISUELTO UTILIZANDO UN AIREADOR.....	26
FIGURA 8 MÉTODO UTILIZADO PARA INTRODUCCIÓN DE NITRÓGENO EN LAS MUESTRAS A LA IZQUIERDA Y A LA DERECHA, EL ESPECTROFOTÓMETRO HEWLETT PACKARD 8453. ....	27
FIGURA 9 ESQUEMA DEL SISTEMA QUE CONSTA DE UN LED AZUL Y LA RESISTENCIA DE 100 $\Omega$ .....	29
FIGURA 10 ESQUEMA COMPLETO DEL SISTEMA QUE CONSTA DE LED Y FOTODIODO ACOPLADOS EN UNA BOTELLA, FUENTE DE ALIMENTACIÓN Y MULTÍMETRO.....	29
FIGURA 11 ESQUEMA DEL TUBO Y COMPONENTES PARA SER UTILIZADO COMO PROTOTIPO.....	30
FIGURA 12 ESQUEMA COMPLETO DEL SISTEMA QUE CONSTA EL TUBO DE ACRÍLICO CON LED Y FOTODIODO IR CONECTADO AL OSCILOSCOPIO Y FUENTE DE ALIMENTACIÓN.....	31
FIGURA 13 RESISTENCIAS UTILIZADAS PARA FOTODIODO IR. ....	31
FIGURA 14 DETALLE DEL ESQUEMA DE TESTES CON TUBO DE ACRÍLICO, LED Y FOTORRECEPTOR LDR CONECTADO AL MULTÍMETRO.....	32
FIGURA 15 DETALLE DEL ESQUEMA DE TESTES CON TUBO DE ACRÍLICO, LED Y FOTODIODO IR CONECTADO AL OSCILOSCOPIO. ....	32
FIGURA 16 GRÁFICO DE RESULTADOS CON ABSORBANCIAS DE LA MUESTRA AL 0 % Y AL 100 % DE AGUA DEL GRIFO (TW). ....	35
FIGURA 17 GRÁFICO DE RESULTADOS CON ABSORBANCIAS DE LA MUESTRA AL 0 % Y AL 100 % DE AGUA DE MAR. ....	36
FIGURA 18 PRIMER RESULTADO DE ABSORBANCIA EN AGUA DULCE PARA CUATRO TASAS DE OXÍGENO DISUELTO (OD). ....	42
FIGURA 19 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE VALORES DE ABSORBANCIA DEL SEGUNDO RESULTADO. ....	43
FIGURA 20 GRAFICO DEL SEGUNDO RESULTADO DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS AD.....	45

FIGURA 21 GRAFICO DEL SEGUNDO RESULTADO DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS AM.....	46
FIGURA 22 TABLAS CONSTRUIDAS CON POWER BI DESKTOP CON RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LED IR Y FOTODIODO IR CON LAS COMBINACIONES MÁS RELEVANTES EN GRIS OSCURO. ....	47
FIGURA 23 TABLAS CONSTRUIDAS CON POWER BI DESKTOP CON RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LED AZ Y FOTODIODO IR CON LAS COMBINACIONES MÁS RELEVANTES EN GRIS OSCURO. ....	47
FIGURA 24 TABLAS CONSTRUIDAS CON POWER BI DESKTOP CON RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LED AZ Y FOTORRECEPTOR LDR CON LAS COMBINACIONES MÁS RELEVANTES EN GRIS OSCURO.....	48
FIGURA 25 PROPUESTA DE POSICIONAMIENTO EN EL PROTOTIPO DE SENSOR ÓPTICO DE LOS COMPONENTES DE EMISIÓN DE LUZ Y RECEPCIÓN DE SEÑALES. ....	49
FIGURA 26 ESQUEMA FINAL PROPUESTO PARA EL PROTOTIPO.....	50

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1 MEJORES APLICACIONES PARA DIFERENTES TIPOS DE SENSORES. FUENTE: [23].	17
TABLA 2 MUESTRAS ANALIZADAS CON SULFITO DE SODIO.	25
TABLA 3 PROPIEDADES DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS CON NITRÓGENO.	26
TABLA 4 PROPIEDADES DEL SISTEMA DE SENSOR ÓPTICO LED AZUL.	28
TABLA 5 PROPIEDADES DEL SISTEMA DE SENSOR ÓPTICO LED INFRARROJO.	30
TABLA 6 COMBINACIONES HECHAS PARA LOS TESTES DE RESISTENCIAS ADECUADA PARA EL PROTOTIPO UTILIZANDO FOTORRECEPTOR IR.	32
TABLA 7 COMBINACIONES HECHAS PARA LOS TESTES DE RESISTENCIAS ADECUADA PARA EL PROTOTIPO UTILIZANDO FOTORRECEPTOR LDR.	33
TABLA 8 RESULTADOS CON VALORES DE IMPEDANCIA DESDE LA PRIMERA VALIDACIÓN.	37
TABLA 9 RESULTADOS CON VALORES DE IMPEDANCIA DESDE LA SEGUNDA VALIDACIÓN.	37
TABLA 10 RESULTADOS CON VALORES DE IMPEDANCIA DESDE LA TERCERA VALIDACIÓN.	38
TABLA 11 RESULTADOS DE LA PRIMERA MEDICIÓN PREANÁLISIS.	39
TABLA 12 RESULTADOS DE LA SEGUNDA MEDICIÓN PREANÁLISIS.	40
TABLA 13 RESULTADOS DE LA TERCERA MEDICIÓN PREANÁLISIS.	41
TABLA 14 ANÁLISIS DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS VALORES DE ABSORBANCIA ELIMINADOS DEL SEGUNDO RESULTADO.	44
TABLA 16 COMPONENTES Y PRECIOS ESTIMADOS PARA CONSTRUCCIÓN DEL PROTOTIPO A BAJO COSTE.	49



# CONTENIDO

CAPÍTULO 1. Introducción .....	11
a. Introducción.....	11
b. Objetivos.....	12
i. Objetivo General .....	12
ii. Objetivos Específicos .....	13
c. Precedentes del Proyecto .....	13
d. Estructura del Proyecto.....	14
CAPÍTULO 2. Estado del Arte .....	15
a. Sensores de Oxígeno Disuelto.....	15
b. Espectrofotometría .....	18
c. Diodo Emisor de Luz y Resistor Dependiente de Luz .....	19
d. Oxígeno Disuelto como Indicador Ambiental.....	19
e. Buceo Científico .....	20
CAPÍTULO 3. Propuesta.....	22
CAPÍTULO 4. Desarrollo .....	24
a. Preparación de muestras .....	24
i. Preparación con Sulfito de Sodio .....	24
ii. Preparación con Nitrógeno .....	25
b. Análisis Gráfico con Power BI.....	27
c. Montaje del Prototipo .....	28
i. Prototipo para muestras con Sulfito de Sodio .....	28
ii. Prototipo para muestras con Nitrógeno .....	29
CAPÍTULO 5. Resultados .....	34
a. Resultados para muestras con Sulfito de Sodio.....	34
i. Resultados de Absorbancia.....	34
ii. Resultados de Estabilidad del Sensor .....	36
1. Primer Teste.....	36
2. Segundo Teste .....	37
3. Tercero Teste .....	37
b. Resultados para muestras con Nitrógeno .....	38
i. Resultados de Mediciones Pre-Análisis .....	38
1. Primera Medición .....	39
2. Segunda Medición .....	39

3. Tercera Medición.....	40
ii. Primer Resultado de Absorbancia .....	41
iii. Segundo Resultado de Absorbancia .....	42
iv. Resultados de Oscilaciones de Resistencias .....	46
c. Propuesta de Sensor.....	48
CAPÍTULO 6. Conclusión.....	51
a. Cumplimento del Objetivo .....	51
b. Conclusiones Sobre el Proyecto .....	51
c. Futuras Líneas de Trabajo .....	51
Referencias.....	53

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### a. INTRODUCCIÓN

Es importante señalar que los océanos y los mares son elementos esenciales de nuestro planeta, siendo el agua necesaria para la vida [1]. Sirven a fines económicos, sociales y ecológicos. De ellos se explotan tanto los materiales como la energía; además, se utilizan para transportar mercancías en todo el mundo. Muchas actividades recreativas como la natación o la navegación se desarrollan en las zonas costeras. Además, los océanos albergan la mayor parte de la biodiversidad de este planeta y son el lugar donde tienen lugar muchos procesos ecológicos [2]. Por lo tanto, su seguimiento debe garantizarse con el fin de garantizar el manejo correcto de estos entornos.

Uno de los parámetros que se pueden estudiar cuando se habla de monitorización del agua de mar es el Oxígeno Disuelto (OD). Toda la vida acuática depende de la disponibilidad de oxígeno disuelto en el agua que se difunde a través de la interfaz aire-agua. Su variación puede afectar tanto la función como la estructura de los ecosistemas de aguas intermedias [3]. El OD afecta directamente a la vida marina, una reducción podría ser fatal para muchas especies, ya que puede causar anoxia, que es el estado en el que no hay suficiente oxígeno para sostener la vida. El colapso ecológico que puede promover la reducción de oxígeno puede causar pérdidas económicas y sociales [4]. Las variaciones rápidas de OD pueden tener consecuencias fatales para el medio marino. Por eso, es importante conocer sus causas, sus conductores, con que están relacionados, que pueden ser por un aumento de la materia orgánica, por la contaminación, o por el cambio climático.

Mientras que los organismos terrestres viven en una atmósfera compuesta aproximadamente de un 20% de oxígeno, los organismos acuáticos sobreviven con una cantidad de oxígeno considerablemente menor. La solubilidad del oxígeno en el agua puede ser explicada por la Ley de Henry, que describe la relación de equilibrio entre la presión parcial de oxígeno atmosférico y la concentración de oxígeno en agua:

$$p = kH * c \quad (\text{Ecuación 1})$$

En la cual,  $p$  es la presión parcial del gas,  $c$  es la concentración del gas y  $kH$  es la constante de Henry y al final, la cantidad de gas disuelta en un líquido a temperatura constante es proporcional a la presión parcial del gas sobre el líquido. Para el caso de aguas contaminadas con sustancias demandantes de oxígeno, es de esperar que las concentraciones de OD vayan disminuyendo con el nivel de contaminación, en comparación con los niveles de saturación establecidos por la ley de Henry.

La solubilidad del oxígeno en agua dulce varía entre 14.6 mg/L a 0 °C hasta aproximadamente 7 mg/L a 35 °C bajo una presión de 760 mmHg [5]. O sea, el oxígeno está susceptible a variaciones de temperatura, a la presión atmosférica, contenido de sales u otras sustancias en el agua. El contenido de oxígeno disuelto en cuerpos de agua puede disminuir significativamente por efecto de la respiración, especialmente la microbiana, resultante de la degradación de compuestos orgánicos.

La eutrofización [6] es el fenómeno en que se produce cuando una alta carga de nutrientes entra en una masa de agua y hace que las algas florezcan. Esto puede causar una floración de algas nocivas (FAN) que reduce el OD debido al consumo de oxígeno de las algas. Además, estas algas pueden ser tóxicas (cianobacterias). Pueden ser causados naturalmente por los ciclos de nitrógeno y fósforo cuando se eliminan del suelo. Sin embargo, hoy en día la contaminación del uso de fertilizantes y otros potenciadores de cultivos han aumentado la carga y causado los casos más graves [7]. Varios factores además de las floraciones densas de fitoplancton y la alta demanda de oxígeno pueden causar la disminución del oxígeno disuelto. Períodos extendidos de cielos nublados resultan en menos fotosíntesis. La respiración generalmente no se ve afectada en gran medida por el clima nublado, y las concentraciones nocturnas de oxígeno disuelto disminuyen más de lo normal durante los días con más luz solar [8].

El cambio climático, que se ve afectado por la contaminación, también juega un papel clave en los niveles de OD. No solo afecta a la eutrofización [6], también se ve afectada por ella.

Se ha encontrado una correlación entre las FAN y las emisiones de gases de efecto invernadero [9]. Además, el cambio climático calienta los océanos, provocando una reducción y estratificación del oxígeno [4]. Los cambios de niveles de OD en el mar debido a razones naturales o no, es importante para estimar la salud de los ecosistemas marinos y costeros como se evoluciona al largo de los años y sus consecuencias para la manutención de los servicios ecosistémicos que el mar presta al ser humano.

Al estudiar las soluciones actuales, el monitoreo de oxígeno se realiza principalmente a través de sensores electroquímicos. Hay dos tipos de este tipo de sensores: polarográficos y galvánicos. Ambos métodos utilizan reacciones redox para calcular la corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo separados por una membrana semipermeable de la solución de electrolito que se utiliza para medir el oxígeno [10]. La diferencia entre los dos métodos es que los sensores galvánicos no necesitan tiempo de calentamiento debido a que los metales utilizados para su ánodo y cátodo tienen una gran diferencia de reactividad.

Esta metodología presenta algunos problemas, principalmente el alto costo de mantenimiento de los sensores. Los electrolitos deben ser reemplazados para el método polarográfico mientras que para el galvánico el ánodo está agotado y necesita ser reemplazado también. Esto debe hacerse, según el uso, una vez cada dos a ocho semanas. Además, afecta a la fiabilidad y eficiencia de los sensores, por lo que no ofrece resultados con el mismo grado de fiabilidad a lo largo del tiempo [10]. Por lo tanto, los sensores electroquímicos no son una opción de bajo costo y requieren mantenimiento para proporcionar resultados constantes, lo que los hace inadecuados para el monitoreo remoto.

Este trabajo presenta un estudio sobre el uso de la absorbancia de la luz (luz a una longitud de onda determinada absorbida por un medio medible) para la determinación de niveles de DO. Cada compuesto químico medible presenta una firma espectral, que es la relación entre la luz absorbida en diferentes longitudes de onda. Estudiar la firma espectral de un compuesto puede ayudarnos a determinar la mejor longitud de onda para detectarlo.

El trabajo presenta los niveles de absorbancia de OD desde 0 % al 100 % para diferentes longitudes de onda en algunos porcentajes de saturación. Dos experimentos se llevaron a cabo con el fin de probar las frecuencias. El primero se utilizó un compuesto químico (sulfito de sodio) para eliminar el oxígeno disuelto en el agua. Sin embargo, el segundo experimento se ejecutó cambiándose el sulfito de sodio por introducción de gas nitrógeno en las muestras. En ambos los experimentos se ejecutaron con agua no salina para reducir las interferencias y medir solo los cambios de oxígeno, pero también se ejecutaron en el agua salina para comprobar si la salinidad afecta a la lectura.

La estabilidad del prototipo se probó utilizando un diodo emisor de luz (LED), trabajando en la longitud de onda seleccionada, un fotodiodo con resistencia dependiente de la luz (LDR) y fotorreceptores. Este es un estudio preliminar para el desarrollo de un sensor de OD que podría implementarse *in situ* bajo el agua con toma de datos para el monitoreo de la calidad del agua de mar a través de las técnicas del buceo científico. Al final, el trabajo propone un sensor de monitoreo de estados de saturación de OD basado en absorbancia y reflectancia. Así, respuestas de señales corresponden a alteraciones en las saturaciones de OD en las muestras. Presentase un prototipo compuesto por un tubo de acrílico transparente adaptado con LED con un fotodiodo y una resistencia LDR, conectados al microprocesador Arduino UNO Rev. 3 con módulo de almacenamiento por microSD. El LDR y fotodiodo IR cambian sus valores de resistencia de acuerdo con la luz que aféctalos. El prototipo fue testado con distintas posiciones del fotodiodo y LDR, diferentes configuraciones de resistencia y diferentes tipos de LED.

## b. OBJETIVOS

### i. OBJETIVO GENERAL

Proponer un prototipo de sensor óptico utilizando LED, fotodiodo y fotorresistores para detectar saturaciones de oxígeno disuelto *in situ* bajo el agua a través del buceo científico.

## ii. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar la longitud de onda detectable del oxígeno disuelto en el agua mediante espectrofotometría
- Montar un sistema compuesto por un LED y un fotodiodo capaz de detectar variaciones de oxígeno en muestras de agua.
- Adaptar el sistema para detectar oxígeno disuelto, anulando la interferencia de la salinidad del agua de mar.
- Proponer un sensor óptico a bajo coste para detectar estados de anoxia en el agua.

## c. PRECEDENTES DEL PROYECTO

En esta sección se presentan algunas metodologías a través de las cuales se está estudiando la DO en la actualidad. También demuestra la utilidad de las técnicas de espectrofotometría para detectar parámetros ecológicos y otras metodologías para el monitoreo ambiental.

Algunos trabajos existentes se propone un sistema de sensores de control y seguimiento del proceso de alimentación en piscifactorías marinas que incluye sensores de oxígeno en el costado de la jaula a cada metro de la columna de agua [11].

Los milímetros superiores de sedimentos se consideran lugares importantes de colonización y actividad microbiana. Desde la década de 1980, la inserción de microelectrodos y micro-optrodos de oxígeno con diámetros de punta de menos de 50  $\mu\text{m}$  ha sido un método cada vez más utilizado en el trabajo de laboratorio y de campo para estimar las tasas de producción y consumo de oxígeno bentónico en la superficie del sedimento [12].

Un estudio realizado por PreSens, se han utilizado SensorVials con bandas de sensor de oxígeno integradas para investigar las distribuciones de oxígeno en la interfaz sedimento-agua. Con el mini medidor de oxígeno OXY-4 se tomaron medidas en tres posiciones diferentes en la zona de la interfaz [13].

En otro estudio [14], han utilizado microelectrodos de platino cubiertos de membrana para analizar el oxígeno disuelto en sedimentos marinos.

Para estimar la zona mínima de oxígeno en el Mar Arábigo durante 1995, utilizaron un ADCP y se incluyó un sensor de oxígeno (Seabird SBE 13) entre el conjunto de instrumentos [15].

Shaghghi et al. [16] utiliza un sensor que se utiliza para un propósito médico (oxígeno en la sangre): el MAX30102 High-Sensitivity Pulse Oximeter y sensor Heart-Rate. Para correlacionar las medidas de los sensores de oxígeno en sangre con los valores reales, utilizaron un sensor de OD comercial. Proponen un sistema de bajo costo utilizando este sensor e integrando el Internet of Things (IoT) para monitorear los niveles de OD y poder acceder a los datos en cualquier momento a través de una página web.

Zuo et al. [17] propuso un sistema de detección para el monitoreo de alta precisión de OD utilizando nanoprismas de plata. Estas nanopartículas cuando se encuentran en un sistema de glucosa o glucosa oxidasa son sensibles a su entorno. El OD se transforma en peróxido de hidrógeno, lo que afecta el pico de resonancia plasmática de las nanopartículas. Sin embargo, este método requiere mantenimiento y no es una opción de bajo costo.

Olias et al. [18] desarrolló un sensor electroquímico con una cámara anódica a base de suelo contenida dentro de un recipiente. El cátodo se ubicó alrededor del recipiente y sirvió como sonda de OD. El voltaje de salida se vio afectado principalmente por los cambios de temperatura y OD. Este sensor no podría funcionar durante un tiempo indefinido ya que los materiales para la reacción electroquímica se utilizan a largo del tiempo.

Rocher et al. [19] demostró la utilidad de las técnicas de reflectancia y absorbancia para el seguimiento de los parámetros de calidad del agua. Utilizaron LED de colores como la fuente de luz y tanto un fotodiodo y un n LDR para medir los niveles de absorbancia y de reflectancia. Se desarrollaron dos sistemas, uno para la detección de descargas ilícitas y otro para grandes cambios en los niveles de concentración de sólidos.

Brandt et al. [20] utilizó técnicas de detección óptica para la detección *in situ* de oxígeno. Su metodología de detección podría utilizarse para el seguimiento a largo plazo y tanto para entornos terrestres como acuáticos. Además, su sensor de oxígeno distribuido miniaturizado (mDOS) podría usarse para las zonas de transición entre los dos entornos antes mencionados. Usaron fibra óptica, que no es exactamente una opción de bajo costo.

Mandap et al. [21] desarrolló un sistema de red para el monitoreo de parámetros ambientales en acuaponía. Su sistema integró el uso de microprocesadores Arduino para enviar la información a un nodo central que podría almacenar los datos. Luego, dichos datos se procesaron y activaron actuadores que iniciaron procedimientos para mantener los parámetros dentro de los límites especificados. Además, los datos se enviaron a un sitio web anfitrión para que sean accesibles. De esta manera, los actuadores se pueden encender y apagar manualmente. Los sensores utilizados para este sistema eran sensores comerciales para la temperatura, pH, y DO.

Parra et al. [22] diseñó e implementó una WSN para monitoreo marino. Su sistema fue creado para tanques de acuicultura y contaba con sensores de salinidad y nivel de agua, así como Flyports para la gestión de datos. Los sensores fueron diseñados y desarrollados por ellos para ser de bajo costo. La información recopilada por los sensores se puede almacenar y acceder de forma remota. Además, el pos-procesamiento de la información permitió que el sistema tomase decisiones eficientes. Es un sistema de monitoreo energía-eficiente de bajo costo.

Todos los métodos propuestos para el seguimiento de OD son funcionales. Sin embargo, son i) demasiado costosos para su uso *in situ*, ii) necesitan demasiado mantenimiento, o iii) dependen de sensores comerciales. Esto hace que esos sensores demasiado caros no son una buena opción debido al alto costo que implicaría en un monitoreo a largo plazo y frecuente. Los que necesitan mantenimiento no son adecuados para lugares remotos donde el acceso es complicado. Finalmente, aquellos que dependen de sensores comerciales están vinculados a la fabricación de estos y podrían verse comprometidos si fueran discontinuados.

En este trabajo, se presentan las bases para la monitorización de oxígeno disuelto de bajo costo, eficiente y accesible bajo el agua. El uso de absorbancia de luz no solo es una opción de bajo costo, sino que también es una metodología no destructiva que podría operar mientras el sistema no fuera dañado por el medio ambiente. Lo cual es un riesgo que comparten todos los métodos de detección que introducen una sonda en el medio. Además, un sistema de bajo mantenimiento podría utilizarse en áreas remotas de difícil acceso. Por lo tanto, este estudio preliminar es sólo el primer paso para la creación de un sensor bajo costo para el monitoreo de la DO.

#### d. ESTRUCTURA DEL PROYECTO

Con el objetivo de ordenar las etapas que componen el trabajo y para mejor comprensión, el documento se subdivide en 6 capítulos principales. El primer capítulo se introduce las ideas y conceptos básicos del tema propuesto, describe trabajos precedentes a este en el mismo tema, los huecos en la bibliografía y trabajos relacionados.

El Capítulo 2 trata sobre algunos trabajos relacionados con el seguimiento del agua de mar, conceptos y metodologías importantes que son base para la construcción de esta propuesta.

A continuación, la propuesta general y el problema fundamental que este trabajo propone solucionar están descritos en el Capítulo 3.

El proceso mediante el cual se llevó a cabo este experimento se describe en el Capítulo 4. En resumen, las preparaciones de las muestras, como se fueron hechos los análisis gráficos y el montaje de los prototipos para pruebas.

A continuación, los resultados obtenidos en esta experiencia se explican en el Capítulo 5. Los resultados de absorbancia por media de espectrofotometría, resultados de testes de estabilidad y resultados de testes con distintas resistencias.

Finalmente, el Capítulo 6 presenta las conclusiones, así como el trabajo futuro derivado de este trabajo.

## CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

Para la documentación de este trabajo, en este apartado tendrá las herramientas y conceptos que fueron necesarios utilizarse para construir la base teórica para cumplir el objetivo final e identificar las brechas y fragilidades existentes en el monitoreo del oxígeno disuelto en el mar. En los seis subapartados, se describe el estado del arte de sensores de OD; se define conceptos y explica la base de la metodología de la espectrometría utilizado en la química; explica la utilización de la metodología óptica de detección de variaciones en el agua a través del uso de LEDs y LDRs; define lo que es el buceo científico y sus ventajas para el monitoreo ambiental y por fin, se presenta la herramienta utilizada para el análisis de los datos y su amplio uso actual.

### a. SENSORES DE OXÍGENO DISUELTO

En esta sección se encuentran los sensores capaces de realizar las mediciones de oxígeno, disponibles en el mercado o descritos en la bibliografía. Actualmente existen dos tipos de sensores de oxígeno disuelto: óptico (luminiscente) y electroquímico Clark (electrodo recubierto de membrana o amperométrico). Estos tipos principales tienen subtipos, que se diferencian ligeramente entre sí, consulte la Figura 1.

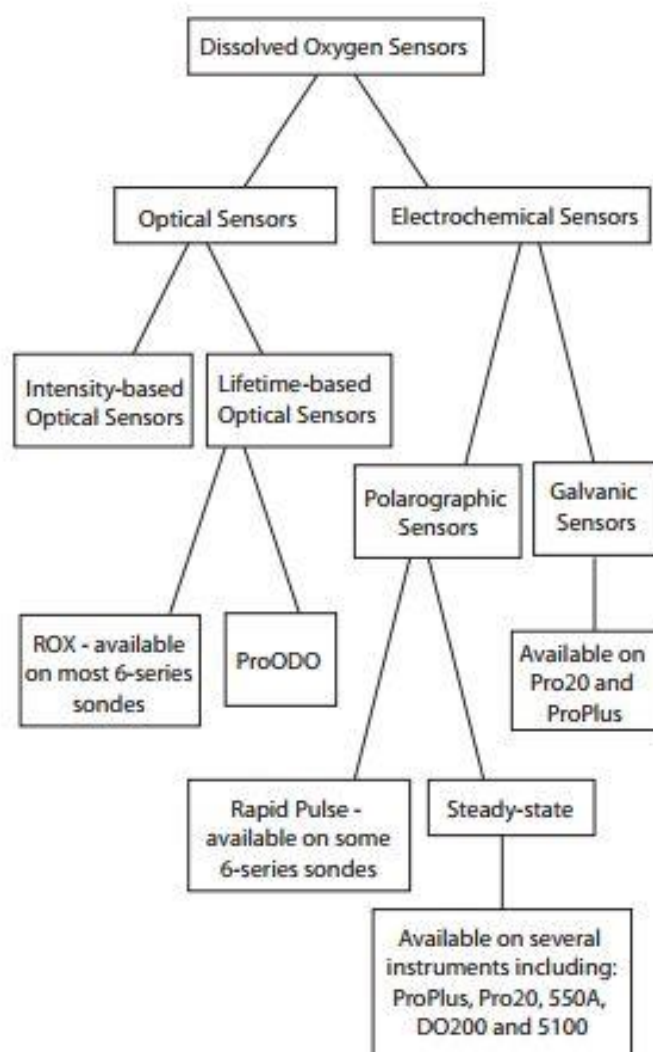


Figura 1 Diagrama de tipos de sensores. Fuente: [23].

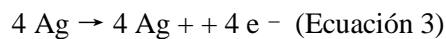
Para toma de medidas en punto único, la empresa PreSens comercializa un microsensar que está diseñado específicamente para aplicaciones de perfilado y debe usarse siempre que sea necesario realizar mediciones mínimamente invasivas en muestras semisólidas, por ejemplo, en

sedimentos, esteras microbianas o biopelículas [23]. El PM-PSt7 es compatible con los medidores de oxígeno de la serie Microx 4 y tiene un rango de medición de 0 a 100% de oxígeno, con un límite de detección de 0,03% de oxígeno. Junto con el micro manipulador automatizado y el software PreSens Profiling Studio, las capas límite y los gradientes se pueden seguir en línea, mientras que el sensor se mueve automáticamente dentro de la muestra [24].

Un sensor polarográfico se usa comúnmente para determinar la concentración de oxígeno disuelto en un líquido. El oxígeno disuelto se reducirá en la superficie de un electrodo de metal noble, el electrodo de trabajo, que actúa como cátodo:



Un contraelectrodo de plata/cloruro de plata, el ánodo, libera los electrones necesarios:



Este flujo de electrones desde el ánodo al cátodo representa la señal de medición que es proporcional a la presión parcial de oxígeno en la solución medida [25]. Los microelectrodos de oxígeno ofrecen tres ventajas: medición precisa de la tensión de oxígeno en el agua sin necesidad de agitar; excelente resolución espacial debido a la muy pequeña superficie de oro o platino reductor de oxígeno y respuesta extremadamente rápida a los cambios en la tensión del oxígeno. Las Figuras 2 y 3 muestra las estructuras de los sensores de oxígeno disuelto: los microelectrodos y un ejemplo del sensor polarografico.

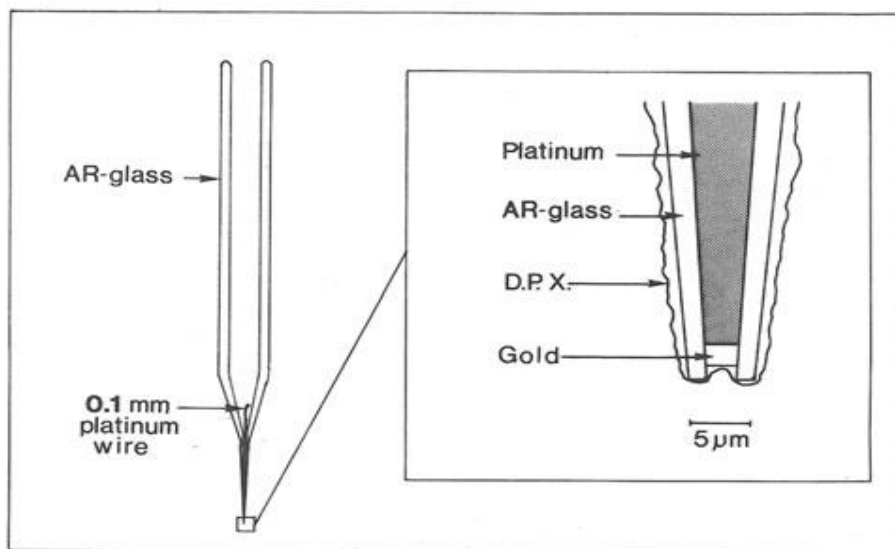


Figura 2 Microelectrodo de oxígeno utilizado en sedimentos. Fuente: [26].

En la Figura 2, la punta del electrodo se muestra en detalle a la derecha. La capa de oro en la punta no es imprescindible, ya se utilizaron electrodos sin oro. Para los sensores polarograficos, la reacción química no comienza automáticamente, sino que debe ser impuesta por un voltaje aplicado que debe tener al menos la magnitud del potencial redox estándar (+401 mV) de la reacción en el cátodo, pero con polaridad invertida. Este voltaje negativo, el voltaje de polarización, debe ser constante absoluta y debe estabilizarse contra un electrodo de referencia [25].



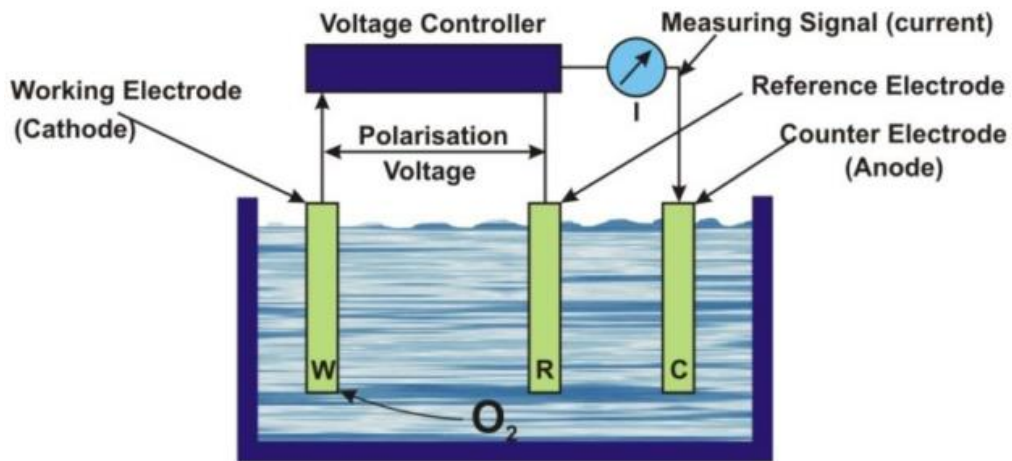


Figura 3 Sensor Polarografico de Oxígeno Disuelto. Fuente: [25].

Según la Tabla 1, para los dos tipos de sensores de oxígeno existen aplicaciones más adecuadas de utilización. Los sensores ópticos son más adecuados para perfilados de aguas profundas o poco profundas donde es difícil removerla, muestras de pequeño volumen o bajo caudal. Mientras que los sensores galvánicos o polarograficos son más adecuados para muestreos que requieren un tiempo de respuesta más rápido o que requieren una menor dependencia del flujo. Actualmente existen distintos modelos de sensores ópticos que son fácilmente acoplados a otros instrumentos oceanográficos, como el CTD. Como ejemplo, los sensores de OD SBE (Figuras 4 y 5) son muy utilizados para mediciones en perfilados o acoplados a otros instrumentos oceanográficos y embarcaciones.

Tabla 1 Mejores aplicaciones para diferentes tipos de sensores. Fuente: [23].

Aplicación más adecuada para cada tipo de sensor de oxígeno disuelto		
Tipo de Sensor	Material de Membrana	Mejores Aplicaciones
Óptico	Elemento sensor con capa de difusión	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perfilado de aguas profundas</li> <li>• Aguas poco profundas donde es difícil remover</li> <li>• Aplicaciones de bajo caudal</li> <li>• Muestras de pequeño volumen</li> <li>• Muestras con sulfuro de hidrógeno</li> <li>• Implementaciones continuas a largo plazo con el sensor ROX</li> </ul>
Galvánico o Polarografico	1.25 mil PE	Aplicaciones de muestreo que requieren el tiempo de respuesta más rápido
Galvánico o Polarografico	2.0 mil PE	Aplicaciones de muestreo que requieren una menor dependencia del flujo



*Figura 4 Sensor SBE 43 de oxígeno disuelto.*



*Figura 5 Sensor SBE 63 de oxígeno disuelto.*

#### b. ESPECTROFOTOMETRÍA

La espectrofotometría es un método que se utiliza para medir la cantidad de luz que absorbe una sustancia química midiendo la intensidad cuando un haz de luz pasa a través de la solución de muestra. Su uso es importante para identificar las firmas espectrales que cada sustancia tiene en soluciones debido a sus concentraciones a través de la interacción entre la luz y la materia. Estos análisis ópticos son utilizados en investigaciones biológicas y fisicoquímicas. El espectrofotómetro está compuesto por 4 partes responsables por la detección de las señales respuesta: una fuente de luz, un monocromador, una cubeta y un detector.

La fuente de luz está compuesta por una lámpara de deuterio y una lámpara de tungsteno. La lámpara de deuterio emite radiación UV y la lámpara de tungsteno emite luz visible. Algunos espectrofotómetros todavía tienen un prisma como monocromador, pero los más modernos cuentan con dispositivos electrónicos que transforman la luz incidente de varias longitudes de onda, en una sola longitud, es decir, la luz monocromática. La cubeta es el recipiente adecuado para contener la muestra que se utilizará en el análisis, las cubetas pueden ser de cuarzo, vidrio y acrílico. Por último, el detector es un dispositivo que detecta la fracción de luz que ha pasado a través de la muestra y la transfiere a la pantalla y a la computadora conectada al dispositivo.

Con los valores respuesta, o señales de absorbancia, es posible tener informaciones importantes de parámetros en el agua, como salinidad, turbidez, sólidos en suspensión, clorofila y para este trabajo, el oxígeno disuelto. La espectrofotometría será utilizada en muestras de agua con saturaciones de OD a distintos porcentajes. Con eso, el objetivo es identificar en cuales poseen variaciones más grandes de señal entre las muestras y así concluir cual LED es más adecuado para el montaje del prototipo propuesto.

### c. DIODO EMISOR DE LUZ Y RESISTOR DEPENDIENTE DE LUZ

Con el aumento de la necesidad de monitoreo de áreas marinas y costeras, nuevas tecnologías y metodologías de estudio fueron desarrolladas. El uso de sensores in situ, capaces de monitorear continuamente parámetros químicos y físicos, ha ido aumentando en el pasado reciente y ofrece una solución potencial a algunos de los desafíos de coleta, transporte y análisis de muestras sacadas del ambiente. También pueden proporcionar información en tiempo real y contribuir a una mejor representación de las tendencias a largo plazo en los entornos acuáticos.

El uso de sensores ópticos para evaluación y seguimiento ambiental tiene gran contribución al desarrollo de metodologías y nuevos equipamientos para las ciencias del mar y oceanografía. Ejemplo de tecnología que utiliza conceptos ópticos son los diodos emisores de luz, en inglés light-emitting diode (LED), y las resistencias dependientes de la luz (LDR). El LED es un diodo emisor de luz, es decir, un tipo particular de diodo que emite luz al ser atravesado por una corriente eléctrica. Como característica, sólo dejan pasar la corriente en un sentido, la patilla más larga es la positiva, la más corta es la negativa y por eso, la larga debe ser conectada al voltaje positivo (ánodo), y la corta al voltaje negativo (cátodo). Los LED cuando energizados emiten luz visible o no (en el caso del LED infrarrojo o ultravioleta), por eso sus colores cambian conforme las propiedades de emisión. La luz no es monocromática, como en el caso de los láseres, pero consiste en una banda espectral relativamente estrecha y es producido por las interacciones energéticas del electrón.

Mientras que el LED es un emisor de luz, el LDR es un resistor, dispositivo cuya resistencia varía en función de la luz recibida. Por eso, es adecuado para hacer estimaciones cuantitativas sobre el nivel de luz que recibe. Un fotorresistor disminuye su resistencia a medida que aumenta la luz sobre él, dejando circular la tensión sobre el circuito. Las fotocélulas o LDR son dispositivos no lineales, la sensibilidad varía con la longitud de onda de la luz que incide sobre ellos. Además, existen los fotodiodos que son más sensibles que los LDR. Son semiconductores de unión pn que convierte la luz en electricidad, mientras que una célula fotoeléctrica es un dispositivo pasivo.

Aplicaciones en estimación cuantitativa funciona basado en el concepto de absorbancia y reflectancia. La cantidad de una sustancia o elemento en el medio actúa como una cortina que actúa sobre la incidencia de la luz. Con más o menos luz que incide en el fotorresistor se podría detectar saturaciones de oxígeno disuelto (OD) en el agua. Además, con ayuda de la espectrofotometría, es posible identificar a que longitudes de onda el oxígeno disuelto es más detectable, así el color del LED podría ser identificado y utilizado para las mediciones.

### d. OXÍGENO DISUELTO COMO INDICADOR AMBIENTAL

Con el aumento de las actividades humanas en regiones costeras, se incrementa nuevas formas de contaminación en los océanos y distintos tipos de impactos en la fauna y flora marina. La actividad humana ha acelerado enormemente los flujos de nutrientes hacia los estuarios y otros ecosistemas marinos costeros durante el último medio siglo, aumentando la producción primaria y provocando una eutrofización generalizada [27]. El OD es uno de los principales indicadores de contaminación de aguas. Los bajos niveles de oxígeno disuelto están directamente relacionados con la presencia de materia orgánica o de material inorgánico parcialmente oxidado.

Unas de las consecuencias de las altas concentraciones del aporte de nutrientes en los ecosistemas costeros o en estuarios es el decrecimiento del oxígeno disponible en el agua o en el sedimento. Los niveles reducidos de oxígeno disuelto, bajos en aguas hipóxicas y ausentes en aguas anóxicas, están asociados con concentraciones elevadas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que causan acidificación y aumentan la vulnerabilidad de los estuarios y los sistemas costeros a las continuas perturbaciones de la química oceánica por emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> en la atmósfera [27]. A nivel mundial, el número y tamaño de las áreas anóxicas e hipóxicas ("zonas muertas") ha crecido drásticamente en los últimos años [12]. Aunque se requieren aportes de nutrientes muy altos y una eutrofización intensa para llevar un ecosistema débilmente estratificado a la hipoxia o anoxia, incluso aumentos moderados en los aportes de nutrientes y la

eutrofización pueden conducir a estas condiciones en una masa de agua fuertemente estratificada [28].

Si bien la anoxia constituye una perturbación potencial importante en las aguas costeras que puede conducir a la mortalidad a gran escala de la mayoría de las formas de vida bentónicas los pastos marinos son más sensibles a la anoxia de sedimentos que por ejemplo macroalgas ya que su crecimiento depende del bienestar de un extenso sistema de raíces saludable dentro del sedimento [29]. El Servicio Geológico de Estados Unidos define el agua subterránea anóxica como aquella con una concentración de oxígeno disuelto de menos de 0,5 miligramos por litro [30].

Según la ley de Henry, a medida que el agua se calienta, el oxígeno se vuelve menos soluble en ella. Esta propiedad conduce a ciclos anóxicos diarios a escalas geográficas pequeñas y ciclos de anoxia estacional a escalas mayores. Por lo tanto, los cuerpos de agua son más vulnerables a las condiciones anóxicas durante la parte más calurosa del día y durante los meses de verano. Este problema puede ser peor en cuerpos de agua cerrados, donde hay poca circulación de agua debido a que una barrera física impide que el oxígeno alcance niveles más profundos. Además, el aumento de las temperaturas provoca una descomposición respiratoria más rápida de la materia orgánica en el sedimento, lo que agrava las deficiencias de O<sub>2</sub> y aumenta el estrés anóxico [29].

Posada et al [31], han planteado un indicador para cualificar el estado de un río en términos de sus desviaciones en el OD. Además, el manejo del OD en estanques de cultivo en acuicultura es el aspecto más importante de la gestión de la calidad del agua.

La concentración de oxígeno disuelto por debajo de 3 mg/L es estresante para los camarones y la mayoría de los peces de aguas cálidas y da como resultado una menor supervivencia y producción. Las concentraciones por debajo de 1.0-1.5 mg/L durante algunas horas pueden matar a animales de aguas cálidas. Las especies de agua fría requieren 2-3 mg/L más de oxígeno disuelto que las especies de agua cálidas [8].

#### e. BUCEO CIENTÍFICO

Con la necesidad de evaluar la calidad ambiental del medio marino y costero a lo largo de los años, ha aumentado el desarrollo de nuevas metodologías de investigación científica en el campo de las ciencias del mar. Entre ellos, el buceo con finalidad científica ha ganado fuerza y más adeptos en todo el mundo.

El buceo científico ha ido evolucionando a la par que el buceo profesional y el buceo deportivo recreativo, al mejorar sus técnicas y equipos, también ha mejorado la seguridad en el buceo científico, así como en las técnicas de muestreos [32]. Mediante el buceo científico se han podido hacer observaciones y mediciones *in situ*, con estas técnicas se ha podido obtener información precisa y detallada de los fenómenos que ocurren en condiciones ambientales sumergidas marinas o dulceacuícolas, así como observaciones en el medio que de otra manera no hubiera sido posible adquirir sin las técnicas adecuadas [33].

El buceo científico tiene como finalidad la observación marina, la realización de ensayos y experimentos o investigaciones científicas, siendo esto practicado por científicos o equipos de investigación científica, ya sean estudiantes, técnicos investigadores, profesores universitarios, doctores vinculados a grupos de trabajos, centros de investigación, institutos de investigación o universidades [32].

La importancia del buceo para investigaciones científicas fue puesta de manifiesto en 1988 por la UNESCO [34] con un guía de prácticas y algunos principios para la práctica segura en distintos medios y situaciones. Por ser una herramienta útil para los estudios y conservación de los ecosistemas marinos, particularmente los ecosistemas costeros.

El buceo se tornó una herramienta de gran importancia como una metodología no destructiva para los monitoreos marinos y costeros. Actualmente, con distintas técnicas existentes es posible estimar parámetros y caracterizar los espacios marinos utilizándose del buceo. Con ayuda de equipamientos simples como cámaras, *quadrats* (cuadrados de tubos plásticos), cadenas o las cintas métricas, es posible hacer estudios importantes para la salud del ecosistema marino bentónico (fauna y flora asociados al fondo marino). Por eso, el buceo serviría para este trabajo

como el medio de hacer estimaciones más reales de la salud del medio con relación a las cantidades de oxígeno disuelto en el agua, en zonas de difícil acceso utilizándose del sensor óptico.

### CAPÍTULO 3. PROPUESTA

A lo largo de los años, el ecosistema marino y los entornos costeros se han ido contaminando cada vez más. La ocupación de territorios costeros aumenta la demanda de recursos del mar y aumenta la contaminación en el agua por vertidos, en el aire por emisiones de dióxido de carbono, aumenta la explotación por las pesquerías, etc. Por lo tanto, es importante estar evaluando y haciendo un seguimiento ambiental de áreas costeras para conocer su estado de salud.

Hoy en día, metodologías tradicionales para seguimiento ambiental presentan alto costo de mantenimiento y de compra de sensores para medir parámetros ambientales. Además, existen desafíos en la hora de la coleta, transporte, tratamiento y análisis en laboratorio que podrían ser sustituidos por equipamiento capaces de hacer mediciones in situ. De esta manera, los errores serían menores y la conclusión momentánea sobre parámetros de salud en el agua. También pueden proporcionar información en tiempo real y contribuir a una mejor representación de las tendencias a largo plazo en los entornos acuáticos. Hay que destacar que existen actualmente, exigencias legales de monitorización de ecosistemas marinos y sumergidos. En el año 2000 se publica la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se crea un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta directiva de obligado cumplimiento para todos los estados de la Comunidad Europea está orientada a mantener y mejorar la calidad de las aguas no solo terrestres sino costeras, incluidas las cuencas hidrográficas [35]. Se establecen una serie de parámetros de calidad que solo pueden ser evaluados con técnicas de buceo científico. Algunos de estos indicadores de calidad ecológica se basan en presencia y abundancia de especies en el sustrato marino, como las macroalgas y angiospermas y la fauna bentónica de invertebrados. Aún, con los cambios climáticos, aumento de las emisiones de dióxido de carbono, de la fertilización oceánica entre otros factores, la acidificación de los océanos está cada vez más intensa. Uno de los problemas más preocupantes que es generado de todo lo mencionado, es la pérdida de oxígeno oceánico impulsado por las acciones antrópicas. Un informe divulgado por la IUCN (Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza) en la Cúpula do Clima (COP25), em Madrid, identificó 700 regiones marinas con bajos índices de oxígeno. Informó también que entre 1960 y 2010, los estoques de oxígeno han disminuido 2 %.

Pensando en eso, el trabajo presenta un estudio utilizando conceptos ópticos para proponer un prototipo a bajo coste para detección de estados de anoxia en el agua utilizando componentes electrónicos en un microcontrolador. Actualmente existen dos tipos de sensores para medir oxígeno disuelto en agua, los sensores ópticos y los sensores polarograficos o galvánicos. Pero los más utilizados para medir oxígeno disuelto en el agua con fines oceanográficos son los sensores ópticos con posibilidad de sumergir. Por un lado, los sensores capaces de hacer mediciones de OD son muy fiables a niveles de precisión muy alta, por otro, los sensores poseen un coste elevado y su uso se limita a instituciones privadas, gubernamentales o a proyectos con financiación. Así, es necesario estudios en alternativas a la realidad actual, con investigaciones sobre equipamientos y sensores a bajo coste, de construcción casera y con fiabilidad considerable para promover estudios sobre regiones marinas anoxias con bajos índices de oxigenación. Un mapeo de áreas consideradas “muertas” puede ser utilizado para dirigir estrategias de conservación ecológica y para mejora de índices de biodiversidad, mejorando los estoques pesqueros de aquella región.

Para proponer un sensor óptico capaz de detectar niveles de OD, se debe entender como el gas se comporta en el espectro de luz, es decir, así como todo compuesto, identificar la firma espectral que posee entre las longitudes de onda del espectro electromagnético. Como solución, ha sido utilizado los recursos de la espectrofotometría para estudiar en distintos niveles de saturación en dos tipos de muestras (agua dulce del grifo y con agua de mar) preparadas de dos formas diferentes para eliminar el OD de la solución, utilizándose de un compuesto químico (sulfito de sodio) y de un gas de purga (nitrógeno). Visto como responden las señales de las distintas muestras, es posible verificar el rango de longitud de onda más sensible para detectar las variaciones de OD. Hecho esto, las primeras pruebas con los prototipos construidos son fundamentales para saber los puntos frágiles del proyecto o errores de metodología encontrados para corregirlos. Este estudio presenta dos testes con dos sistemas distintos montados con

recipientes que contenían agua conectados los LED, fotorresistor LDR y fotodiodos. El primer verifica la estabilidad en el posicionamiento de los LED y en el otro para identificar la detección óptima de OD con relación al posicionamiento de los componentes y con relación a la resistencia conectada al fotodiodo.

Con los resultados obtenidos, se propone un prototipo de sensor óptico montado con diodos emisores de luz, fotorresistores LDR, fotodiodo IR en un microcontrolador Arduino UNO Rev.3 de programación fácil y de bajo coste. Para la toma de datos bajo el agua, un módulo microSD serviría para el almacenamiento de datos junto con una fuente de alimentación (pilas alcalinas). Todo el esquema eléctrico deberá estar encapsulado y aislado del agua, se discute las posibilidades de utilizar una resina epoxi o cajas estanque construidos con impresora 3D. En conclusión, investigaciones acerca del tema sobre nuevas tecnologías necesarias para el monitoreo y evaluación ambiental marina y costera servirán de base para facilitar estudios futuros sobre la desoxigenación oceánica, acidificación de los océanos y regeneración de “zonas muertas” marinas.

## CAPÍTULO 4. DESARROLLO

En este apartado se tratan de los experimentos llevados a cabo para la determinación de las mejores longitudes de onda para la monitorización del oxígeno disuelto por medio de dos metodologías distintas. Las pruebas fueron posibles después de la preparación de las muestras para medir las absorbancias en las longitudes de onda seleccionadas.

La primera metodología utiliza una sustancia química para disminuir la saturación del oxígeno disuelto en las muestras, mientras que la segunda metodología se utiliza la introducción de un gas para el mismo efecto, no utilizando sustancias químicas añadidas. Además, se probó la estabilidad del sistema que se utilizará para los sensores con el fin de comprobar posibles inconvenientes. Para una mejor comprensión del trabajo, esta sección se ha dividido en tres partes.

La primera sección está dividida en dos partes y muestra las especificaciones para preparar las muestras analizadas con las dos metodologías elegidas para el estudio.

Luego, dos prototipos y montaje se describen en la segunda sección según la metodología seleccionada para la preparación de muestras.

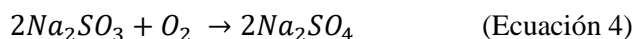
El tercero y último describe la herramienta utilizada para obtener los resultados gráficos y las tablas con los valores de absorbancia y respuestas de las pruebas.

### a. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

La realización de las pruebas de espectrofotometría se ha realizadas con dos tipos de muestras, ambas utilizando agua de mar y agua dulce de grifo. Para conseguir la obtención del 0 % de oxígeno, en la primera prueba las muestras a este porcentaje tuvieron añadido el sulfito de sodio, compuesto químico capaz de eliminar el OD contenido. Sin embargo, para la segunda, el controlador para atinir distintos porcentajes de saturación de OD, fue el nitrógeno en gas. La introducción es capaz de desplazar al oxígeno eliminándolo de la disolución.

#### i. PREPARACIÓN CON SULFITO DE SODIO

Las muestras utilizadas para las pruebas del espectrofotómetro se prepararon con dos tipos de agua: agua de mar (SW) y agua dulce del grifo (TW). Las muestras se llevaron a saturación niveles de aproximadamente 0 % y 100 % de oxígeno disuelto con el fin de crear una diferencia significativa entre los niveles de saturación de oxígeno. Para las muestras en 100 % saturación de oxígeno, se utilizó un aireador en 200 ml de agua durante 15 minutos. Para las muestras 0 %, añadimos 1,5 g sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) en 200 ml de agua. Los técnicos y químicos utilizan sulfito de sodio para eliminar el oxígeno disuelto, ya que es una opción económica y se oxida rápidamente [36]. El oxígeno disuelto se puede reducir utilizando sulfito de sodio de acuerdo con la Ecuación 4:



Con esta reacción, el sulfito oxida el oxígeno disuelto presente en la muestra y lo transforma en sulfato de sodio. Sodio sulfito no reacciona con otras sustancias presentes en las muestras, por lo tanto, la absorbancia medida por el espectrofotómetro en presencia de sodio sulfito no presenta interferencias significativas. Luego se crearon cuatro nuevas muestras de agua de mar con 0 % DO (SW0); agua de mar con 100 % DO (SW100); agua del grifo con 0 % DO (TW0) y agua del grifo con 100 % DO (TW100).

Las mediciones en el espectrofotómetro se realizaron tomando 3 ml de las cuatro nuevas muestras y transfiriéndolas a cubetas de vidrio de 3 ml. Además, se realizaron tres réplicas para cada medición, para todas las longitudes de onda. Las propiedades de la preparación de las muestras y las longitudes de onda para las pruebas se describen en la Tabla 2, coincidiendo con las longitudes de onda de los LED disponibles en el laboratorio.



Para medir las absorbancias se utilizó el espectrofotómetro (modelo LLG- uniSPEC 2) [37] y se configuró para mediciones simples.

*Tabla 2 Muestras analizadas con sulfito de sodio.*

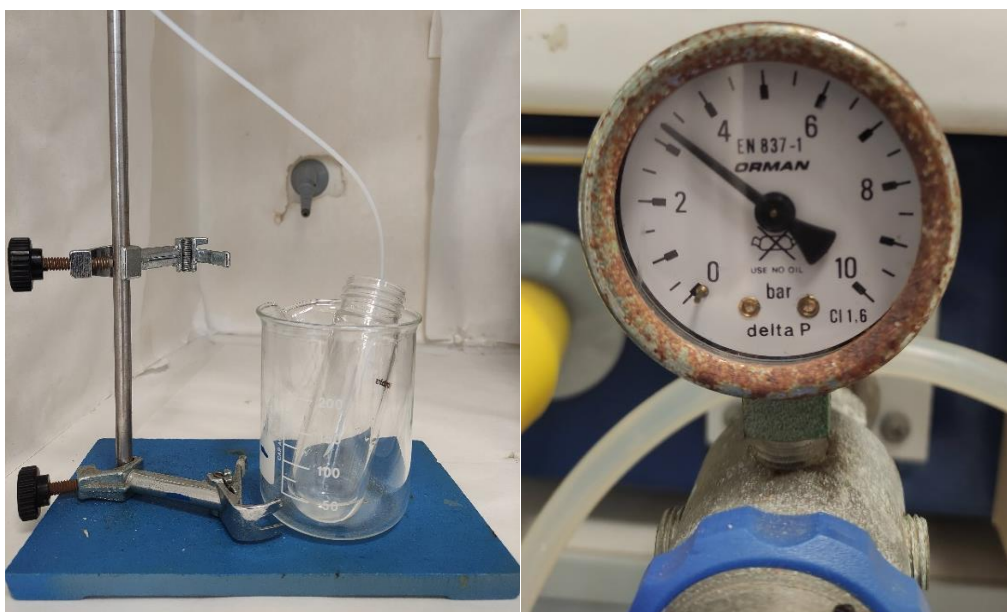
Muestra	Saturación (%)	Adición $Na_2SO_3$	Longitud de onda (nm)	Color Visible
SW	0	Sí	455	Azul
			465	
	100	No	470	
			505	
TW	0	Sí	568	Verde
			588	
			610	
	100	No	660	Amarillo
			660	Naranja
			950	Rojo
				Infrarrojo

## ii. PREPARACIÓN CON NITRÓGENO

Para los testes que se ha utilizado nitrógeno, se prepararon dos tipos de agua para análisis en el espectrofotómetro: agua de mar (AM) y agua dulce del grifo (AD). Las muestras se llevaron a saturación en ocho niveles de oxígeno disuelto con ayuda del sensor ProODO [38] para la verificación (9 %, 13 %, 16 %, 23 %, 48 %, 57 %, 70 % y 100 %) con el fin de crear un rango de niveles de oxígeno para analizar el comportamiento entre las longitudes de onda.

La utilización del gas en muestras con la finalidad de eliminar oxígeno es posible porque el nitrógeno desplaza al oxígeno, al hacer burbujear el nitrógeno se desplaza al oxígeno eliminándolo de la disolución. O sea, es la metodología revés al burbujear oxígeno utilizándose del aireador para obtener la saturación al 100 % de oxígeno en las muestras.

Antes de analizar las muestras en el espectrofotómetro, 49 mediciones fueron hechas para verificar desde la eficacia de la introducción de nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto hasta concluir las cantidades necesarias para atngir diferentes niveles de saturación de oxígeno. Las mediciones preanálisis fueron hechas en tubos de ensayo de vidrio de ancho de 4 cm para que el sensor ProODO pudiera ser utilizado para verificar las saturaciones antes y después de la introducción de nitrógeno (Figura 6). Las muestras de las mediciones preanálisis fueron realizadas solamente con agua del grifo (AD).



*Figura 6 Método utilizado para introducción de nitrógeno en las mediciones preanálisis en tubo de ensayo a la izquierda. A la derecha, el reloj del control de flujo de salida del gas nitrógeno.*

Las cantidades de nitrógeno introducidas en las muestras fueron controladas por el flujo de entrada (bars) del gas y por su tiempo (segundos) de permanencia dentro de la muestra. Se utilizó un tubo capilar con presión constante de salida. El tiempo se ha medido por un temporizador. Para saturaciones a 100 % un aireador fue utilizado durante 15 minutos en 1 litro de agua como se ve en la Figura 7.

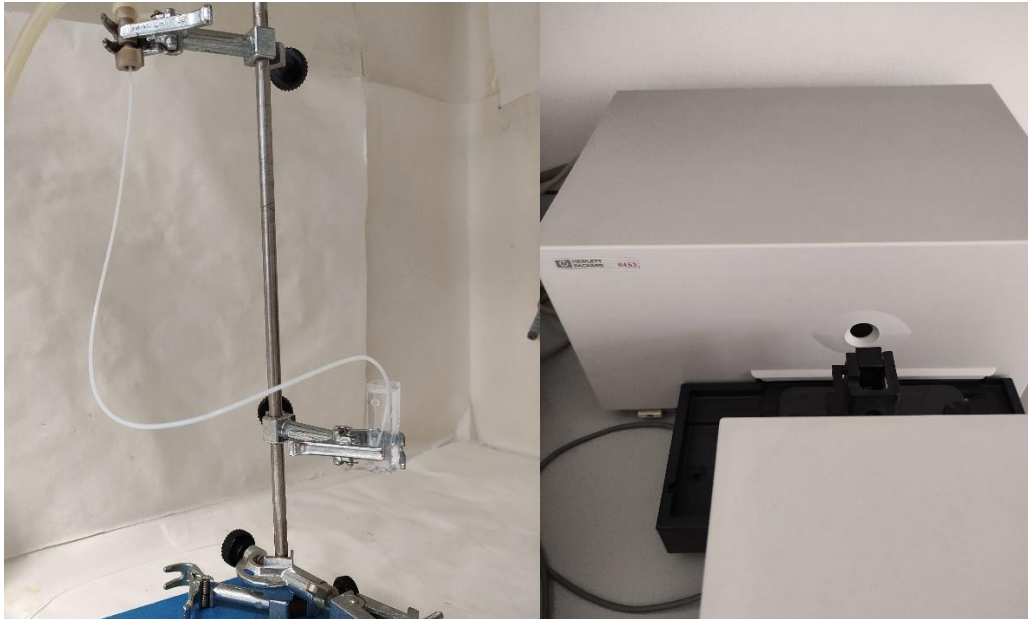


Figura 7 Método utilizado para realizar muestras a 100 % de oxígeno disuelto utilizando un aireador.

Las mediciones en el espectrofotómetro se realizaron tomando 3 ml de las dieciséis muestras (ocho saturaciones para AM y AD) en cubetas de plástico de 3 ml. A partir de las mediciones preanálisis observadas utilizando nitrógeno, se prepararon las muestras según las propiedades y las longitudes de onda que se ve en la Tabla 3. Los testes fueron realizados conforme la Figura 8.

Tabla 3 Propiedades de las muestras analizadas con nitrógeno.

Muestra	Saturación (%)	Tiempo (segundos)	Flujo (bars)	Longitud de onda (nm)
AM	Blanco (4)	120	3,5	190 a 1100
	9	180	3,2	
	13	120		
	16	60		
	23	30		
	48	15		
	57	10		
	70	5		
	100	0		
AD	Blanco (4)	120	3,5	
	9	180	3,2	
	13	120		
	16	60		
	23	30		
	48	15		
	57	10		
	70	5		
	100	0		0



*Figura 8 Método utilizado para introducción de nitrógeno en las muestras a la izquierda y a la derecha, el espectrofotómetro Hewlett Packard 8453.*

Se utilizó el espectrofotómetro (Hewlett Packard 8453) para mediciones en todas las longitudes de onda desde 190 nm a 1100 nm por medio de su barradura completa de escaneo.

#### b. ANÁLISIS GRÁFICO CON POWER BI

Se utilizó Power BI, una herramienta de análisis empresarial propiedad de Microsoft para generar los resultados requeridos después de la integración de datos [39]. Con Power BI Desktop [40] es posible conectar, modelar y visualizar datos creando conexiones entre ellos a través del proceso Extract Transform Load (ETL). Todos los datos extraídos de los testes con los espectrofotómetros fueron tratados y visualizados con la herramienta.

Todos los datos tratados y visualizados con la herramienta tenían como fuente plantillas Excel [41] de almacenamiento. Los resultados analizados son las señales sacadas de los primeros testes de absorbancia (espectrofotómetro LLG- uniSPEC 2) utilizando el compuesto químico sulfito de sodio; el segundo análisis es de las primeras señales de absorbancia del espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 en cuatro saturaciones de OD, el tercero análisis son de señales de absorbancia utilizando también del espectrofotómetro Hewlett Packard 8453, analizando muestras para ocho niveles de saturaciones de OD y en el último análisis se clasificaron las mejores resistencias para identificar el OD utilizando las fuentes de luz LED y receptores de señal LDR/fotodiodo.

Utilizando el espectrofotómetro LLG- uniSPEC 2, en cada longitud de onda (455, 465, 470, 505, 568, 588, 610, 660, 950 nm), se tomaron tres resultados para cada tipo de agua (SW y TW) para cada saturación de OD (0 % y 100 %). Los datos de las muestras SW y TW se representaron en un diagrama de dispersión con simbología diferente entre los dos porcentajes de saturación.

Lo mismo fue hecho para los datos que se utilizó el modelo de espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 de barradura completa. Con el Power BI, entre longitudes de onda de 190 a 1100, se observó dos análisis: el primer con cuatro niveles de saturación y el segundo con ocho. El primer análisis las saturaciones elegidas de acuerdo con el preanálisis fueron a 3 %, 15 %, 50 % y a 95 % en agua dulce de grifo.

En el segundo ocho niveles de saturación de oxígeno disuelto (9 %, 13 %, 16 %, 23 %, 48 %, 57 %, 70 % y 100 %) para los tipos de agua (AM y AD) fueron analizados. Además, se observó valores de desviación estándar para cada medición de absorbancia en el rango de longitud

de onda elegida. De esta manera, se indica qué tan dispersos están los datos con respecto a la media. Mientras mayor sea la desviación estándar, mayor será la dispersión de los datos.

Se utilizó la hoja de cálculo de Excel para organizar los datos y luego se estructuró con el Power Query Editor dentro del Power BI Desktop. El Editor de consultas en Power BI (Power Query) se usa para transformar o editar archivos de datos antes de que se carguen realmente en Power BI. El desempeña el papel de un contenedor de datos intermedio donde puede modificar datos seleccionando filas y columnas, dividiendo filas y columnas, pivotando y desconectando columnas, etc.

### c. MONTAJE DEL PROTOTIPO

Después de observado cuales las longitudes de onda más detectables de OD con la espectrofotometría, se propuso el montaje de los prototipos para testes implementándoles LED en franjas de luz que conviene para lograr el objetivo del trabajo. En este apartado se describirá de qué manera fue hecho el montaje de los dos prototipos para los testes según la metodología de preparación de muestras. El primer subapartado contiene el montaje del sistema para análisis de muestras que fueron utilizadas sulfito de sodio para saturaciones a 0 % de OD. El prototipo montado para testes con muestras que utilizase nitrógeno se describe en el segundo subapartado.

#### i. PROTOTIPO PARA MUESTRAS CON SULFITO DE SODIO

Después de concluir con las pruebas que la longitud de onda detectable de la variación del oxígeno disuelto está dentro del rango de la luz visible azul y del infrarrojo, se construyó un prototipo para las pruebas. El objetivo de esas pruebas no era detectar cambios de oxígeno, sino determinar si pueden surgir otros problemas al sumergir el sensor bajo el agua.

El prototipo se compone de una botella de plástico que incluye un LED acoplado y un fotodiodo con LDR, que está en el lado opuesto. LDRs son dispositivos sensibles a la luz, su sensibilidad depende de reflectancia y absorbancia de la luz emitida por los LEDs. Un fotodiodo trabaja sobre la base del principio de fotoconductividad. De esta forma, los fotodiodos son dispositivos semiconductores que convierten la luz en electricidad. En ellos, la sensibilidad de las fotocélulas varía con la longitud de onda de la luz incidente. Es posible que algunas fotocélulas no respondan a un cierto rango de longitud de onda. El sistema de sensor óptico se construyó utilizando un LED azul con una longitud de onda de 465 nm. Usando una calculadora de resistencia [37], estimamos el voltaje para la fuente de poder como se muestra en la Tabla 4.

*Tabla 4 Propiedades del sistema de sensor óptico LED azul.*

Propiedades	Valores
V-LED	3,6 V
V-Resistencia	1,4 V
Corriente	21 mA
Resistencia calculada	70 $\Omega$
Resistencia standard	68 $\Omega$
Resistencia Potencial	0,03 W

Para construir el sistema, se eligió una resistencia de 100  $\Omega$  porque el LED tiene una resistencia calculada de 68  $\Omega$  (Figura 9). El sistema tiene una fuente de alimentación configurada en 05,0 V y 0,02 mA (ver Figura 10) y el fotodiodo se ha conectado a un multímetro para verificar el valor de impedancia ( $Z$ ), para el cual la unidad es el ohmio ( $\Omega$ ). La impedancia eléctrica es la medida de la oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica un voltaje. Para las muestras a 0 % DO, se espera que el valor de la impedancia varíe inversamente proporcional

que para las muestras a 100 % de DO. El multímetro está configurado para medir la impedancia (Z) con una resistencia de hasta 200 k $\Omega$ .

Este proceso identificaría si existía una variación en el valor de la respuesta de impedancia y si no la hubiera, se debía estudiar la razón. En caso de que hubiera diferencias, esto se mostraría si las variaciones de OD en las muestras se reflejan en la absorción de luz recibida en el fotodiodo. En caso de que haya poca o ninguna variación, esto implicaría la existencia de otros problemas para este sensor. Para comprobar esto, se desarrollaron tres pruebas. Para la primera prueba, el LED y el fotodiodo estuvieron en contacto con el agua. En el segundo, solo el LED permaneció en contacto con el agua. Finalmente, para el tercero, el fotodiodo estuvo en contacto con el agua separado por una capa de epoxi transparente.

Se utilizó un recipiente de plástico cubierto con cinta adhesiva como recipiente para las medidas durante este proceso. En cada medida, el contenedor fue aislado por un cubo negro para eliminar cualquier interferencia de la luz externa. Para una de las pruebas, fue necesario utilizar una resina encapsulante (Epoxi) para impermeabilizar el fotodiodo instalado en el contenedor desde que estuvo en contacto con el agua.

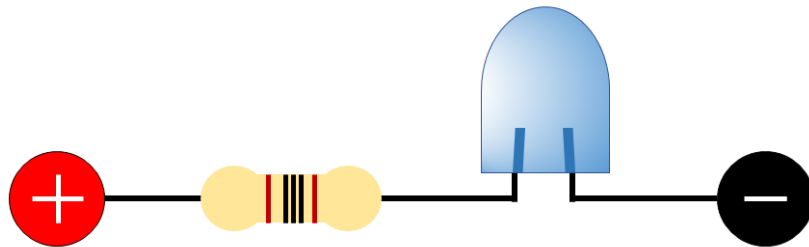


Figura 9 Esquema del sistema que consta de un LED azul y la resistencia de 100  $\Omega$ .

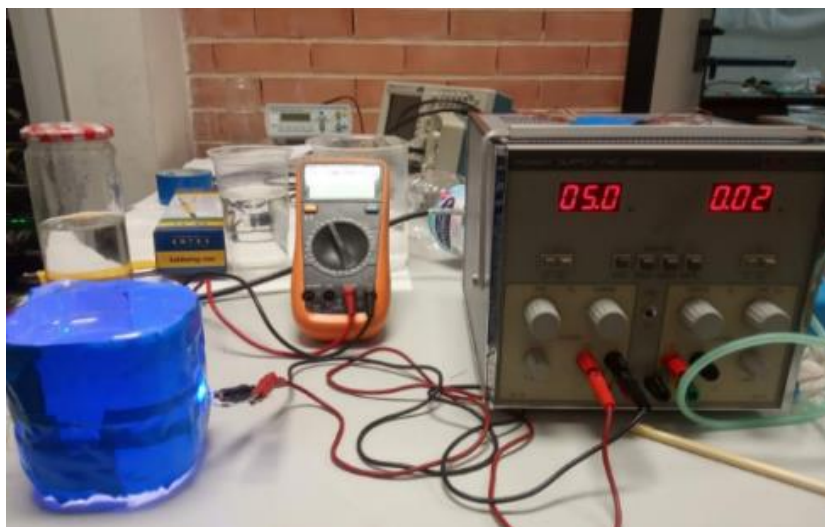


Figura 10 Esquema completo del sistema que consta de LED y fotodiodo acoplados en una botella, fuente de alimentación y multímetro.

## ii. PROTOTIPO PARA MUESTRAS CON NITRÓGENO

Después de las observaciones de los resultados del primer sistema montado para verificar la estabilidad del prototipo, un segundo teste fue propuesto. Es necesario verificar si las variaciones de saturación de OD son detectadas utilizando los LED y por las señales respuesta de los fotodiodos o LDR. En este teste se verifica los valores de voltaje en el oscilómetro de acuerdo con las resistencias utilizadas con el fotodiodo IR y los valores de impedancia respuesta del LDR

cuando se utiliza el LED azul. Es necesario verificar la combinación entre resistencia y posición del receptor que más presenta variación de voltajes entre muestras con saturaciones extremas de OD (bajo a 5 % y 100 %).

El prototipo se compone de un tubo de acrílico transparente que está acoplado un LED azul (LED AZ) con una longitud de onda de 465 nm y LDRs, que están en el lado opuesto y a 90° de acuerdo con su posición. Las propiedades del LED azul se ven en la Tabla 4. Ha sido acoplado también un LED infrarrojo (LED IR) con longitud de onda de 950 nm a 90° en referencia a posición del azul. Dos fotodiodos de IR (infrarrojo) fueron acoplados al tubo, uno junto al LED IR y el otro al lado opuesto. La Figura 11 ejemplifica el esquema de disposición de los componentes utilizados y la Tabla 5 posee las propiedades del LED IR.

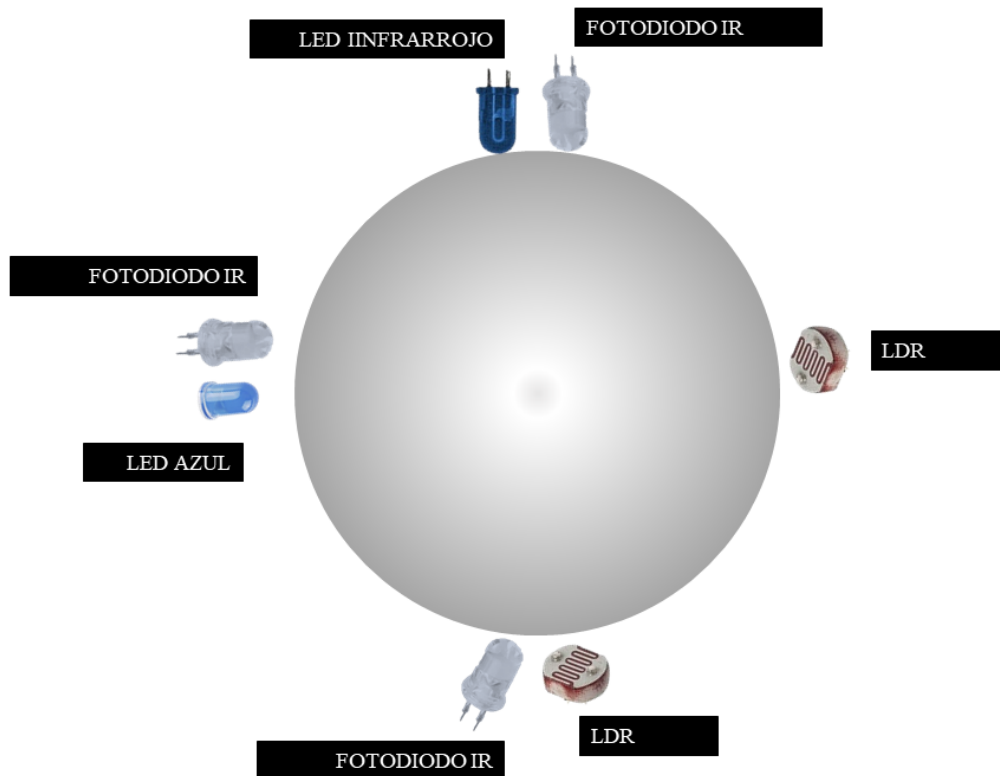


Figura 11 Esquema del tubo y componentes para ser utilizado como prototipo.

Tabla 5 Propiedades del sistema de sensor óptico LED infrarrojo.

Propiedades	Valores
V-LED	1,5 V
V-Resistencia	3,2 V
Corriente	21 mA
Resistencia calculada	160 $\Omega$
Resistencia standard	150 $\Omega$
Resistencia Potencial	0,07 W

Para construir el sistema, se eligió una resistencia de 100  $\Omega$  para LED AZ porque el LED tiene una resistencia calculada de 68  $\Omega$  y una resistencia de 180  $\Omega$  para LED IR porque tiene una resistencia calculada de 160  $\Omega$ . El sistema tiene una fuente de alimentación configurada en 05,0 V y 0,02 mA (ver Figura 12), el fotodiodo LDR se ha conectado a un multímetro para verificar el valor de impedancia (Z), para el cual la unidad es el ohmio ( $\Omega$ ) y el fotodiodo IR a distintas resistencias para testes, conectados al osciloscopio, utilizado para visualización y análisis de

señales de tensión en función del tiempo en formato gráfico. El modelo utilizado da Tektronix, TBS1104 posee 4 canales a 100 MHz y profundidad de memoria display de 2.5 kpts. Las señales observadas en el osciloscopio fueron guardadas en unidades milivoltios (mV).

El multímetro está configurado para medir la impedancia ( $Z$ ) con una resistencia de hasta 200 k $\Omega$ . Las resistencias testadas (100 R $\Omega$ , 1K $\Omega$ , 10 K $\Omega$ , 100 K $\Omega$ , 1 M $\Omega$ , 8,7 M $\Omega$ ) con el fotodiodo IR se encuentran en la Figura 13.

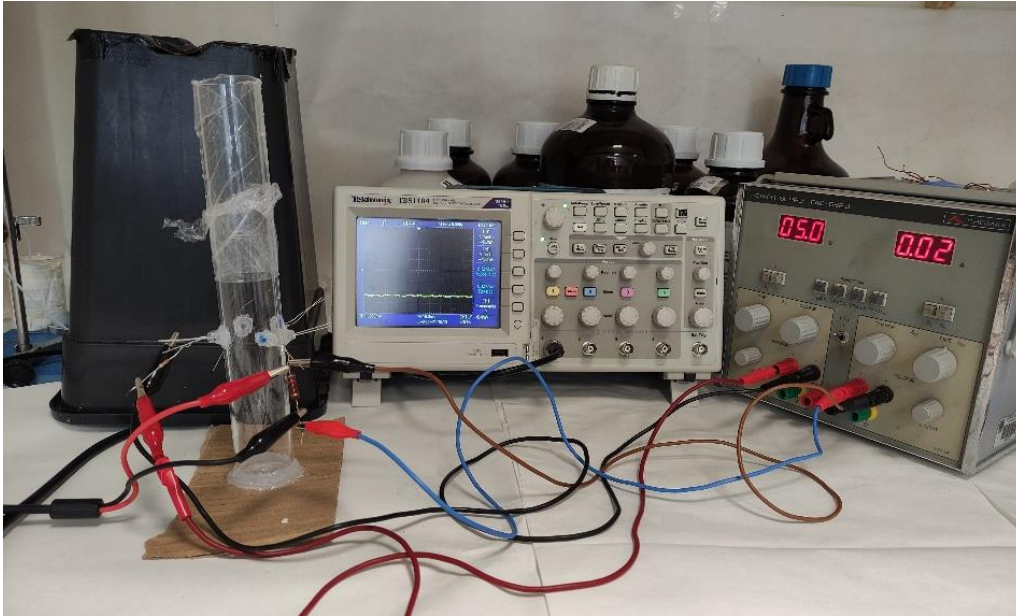


Figura 12 Esquema completo del sistema que consta el tubo de acrílico con LED y fotodiodo IR conectado al osciloscopio y fuente de alimentación.

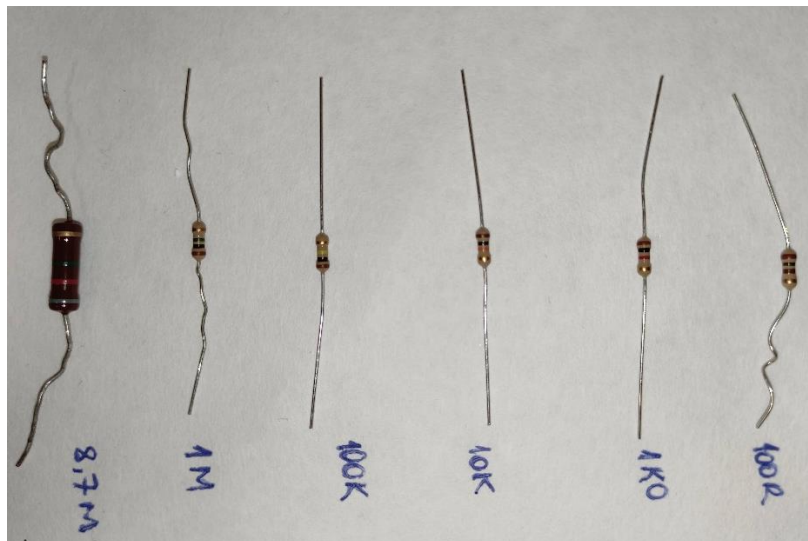


Figura 13 Resistencias utilizadas para fotodiodo IR.

En la Figura 14 está en detalle el multímetro conectado al LDR con el LED AZ encendido tomando datos de impedancia ( $Z$ ).

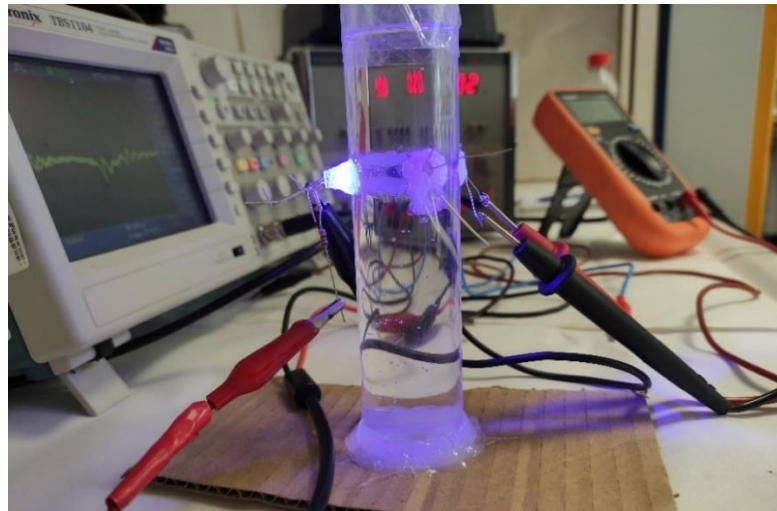


Figura 14 Detalle del esquema de testes con tubo de acrílico, LED y Fotorreceptor LDR conectado al multímetro.

Se ve en la Figura 15 la toma de los valores de voltage (mV) siendo observados en el osciloscopio. En todas las observaciones, el prototipo estaba cubierto por un recipiente negro para eliminar las interferencias por luces externas. Los testes fueron hechos combinandose las 6 resistencias, dos LED, 3 angulos y dos tipos de fotorreceptores (fotodiodo IR y LDR), las Tablas 6 y 7 ejemplifican la combinacion de los testes realizados.

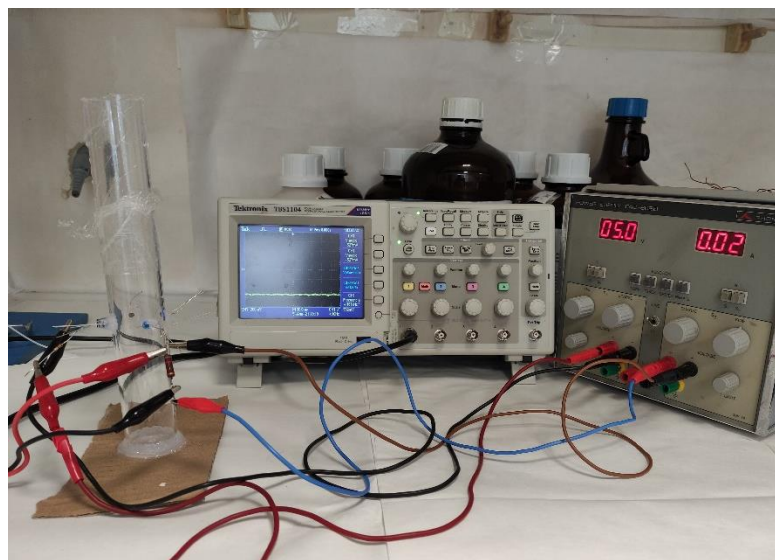


Figura 15 Detalle del esquema de testes con tubo de acrílico, LED y fotodiodo IR conectado al osciloscopio.

Tabla 6 Combinaciones hechas para los testes de resistencias adecuada para el prototipo utilizando fotorreceptor IR.

LED	Resistencias ( $\Omega$ )	Angulo ( $^\circ$ )	Fotorreceptor
LED IR	100 R	0	Fotorreceptor IR
	1K	90	
	10 K	180	
LED AZ	100 K	0	
	1 M		
	8,7 M	90	



Tabla 7 Combinaciones hechas para los testes de resistencias adecuada para el prototipo utilizando fotorreceptor LDR.

LED	Angulo (°)	Fotorreceptor
LED AZ	180	Fotorreceptor LDR
	90	

El cálculo para seleccionar la mejor resistencia y posición de los fotodiodos y fotorreceptores se describe en la Ecuación 5. La diferencia entre voltajes se calculó a partir del promedio de los valores encontrados para tres réplicas de cada combinación.

$$mV \text{ final} = |mV \text{ muestra a } 95 \%| - |mV \text{ muestra a } 5 \%| \quad (\text{Ecuación 5})$$

Las combinaciones que presenten las mayores diferencias entre el voltaje medido en muestras al 95% menos los valores de las muestras al 5% serán las más adecuadas para implementar. Debido a que presentan un rango considerable y seguro para detectar variaciones en los niveles de saturación de OD en agua.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

Esta sección está estructurada en dos subsecciones para facilitar la comprensión. En el primero, se muestran los resultados con las muestras preparadas con sulfito de sodio y en el segundo, muestras preparadas con introducción de gas nitrógeno.

### a. RESULTADOS PARA MUESTRAS CON SULFITO DE SODIO

En esta sección se mostrarán todos los resultados que fueron sacados utilizándose de las muestras de agua de mar (SW) y agua de grifo (TW) que contenían lo reductor de OD, sulfito de sodio. De una manera cronológica, los primeros resultados son los de absorbancia sacados del espectrofotómetro para identificar las longitudes de onda más eficaces en la detección de OD y después de montado el prototipo se sacó datos del funcionamiento y estabilidad de lo mismo conforme se cambiaban las posiciones de los componentes de acuerdo con la interacción con el agua.

#### i. RESULTADOS DE ABSORBANCIA

Un total de 108 muestras fueron preparadas y analizadas en el espectrofotómetro LLG-uniSPEC 2 y para cada una se registró la absorbancia de respuesta a la longitud de onda elegida. A partir de los resultados obtenidos, podemos ver en la Figura 16 los valores de absorbancia para muestras de TW a saturaciones al 0 % y 100 % de DO a longitudes de onda entre 455 y 950 nm. Luego, en la Figura 17 se muestran los valores de absorbancia al 0 % y al 100 % de saturaciones para muestras SW en las mismas longitudes de onda.

La Figura 16 presenta los niveles de absorción de TW en longitudes de onda entre 455 y 950 nm. Se puede observar que para luz azul visible (455 a 505 nm), la variación de los valores de absorbancia presenta mayores diferencias entre los dos niveles de saturación de OD estudiados (en el rango de 0,035 a 0,045). La diferencia más significativa está a 455 nm con un promedio de 0,091 para TW0 y 0,048 para TW100 (diferencia de 0,043). Sin embargo, esta es la longitud de onda que presenta mayor dispersión. En todos los casos, los valores de absorbancia para muestras al 100 % (triángulos negros) son más bajos que para el 0 % (cuadrados grises). Además, todas las longitudes de onda presentan diferencias relevantes, siendo la más pequeña para la luz infrarroja (950 nm) con 0,189 para TW0 y 0,171 TW100 (diferencia de 0,018). Además, la mayoría de las longitudes de onda presentan poca variación entre las tres repeticiones. Estos resultados muestran una serie de longitudes de onda prometedoras para la determinación de OD en agua salada.

## Señales de respuesta para detección de oxígeno en distintas longitudes (TW)

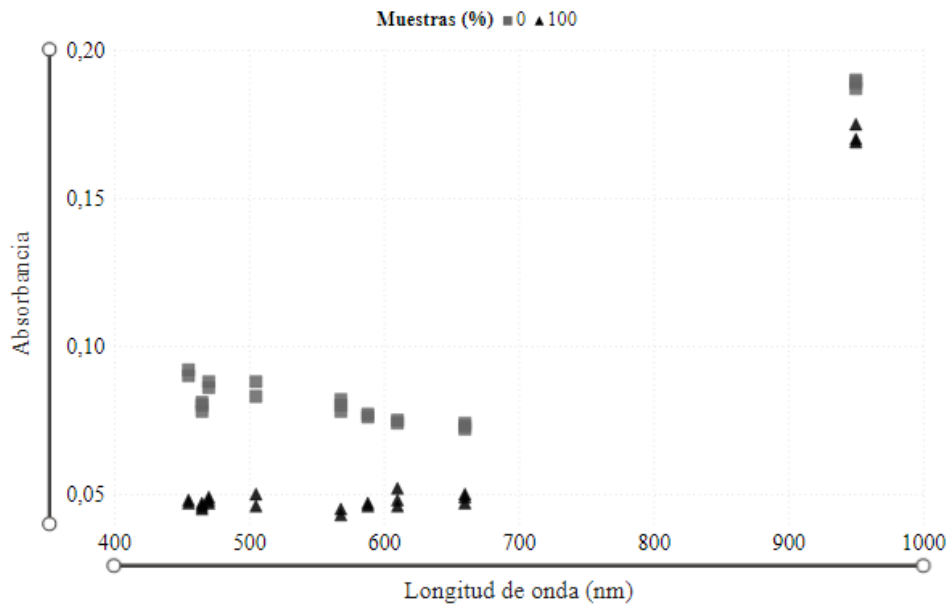


Figura 16 Gráfico de resultados con absorbancias de la muestra al 0 % y al 100 % de agua del grifo (TW).

Los resultados para las muestras de SW se ven en la Figura 17. La sal y otros compuestos presentes en aguas marinas afectan a estas lecturas. Lo primero que debe observarse en esta figura es que las diferencias no son tan notorias. Sin embargo, la mayoría de las muestras con 0 % DO (cuadrados grises) presentan valores más altos que aquellas con 100 % DO (triángulos negros). Cabe señalar que estos resultados muestran una mayor dispersión entre las tres iteraciones para cada longitud de onda que los resultados para TW. La única excepción a esto es la longitud de onda infrarroja (950 nm), para la cual la mayor variación entre dos medidas es 0,003. Cuando la relación entre las absorciones de SW0 y SW100 la mejor longitud de onda es la infrarroja con una diferencia promedio de 0,014 (de 0,180 en SW0 a 0,166 en SW100). Los niveles de absorción correspondientes a la luz azul visible también presentan algunas diferencias; sin embargo, son más pequeños que los de TW. Están en el rango de 0,003 a 0,009 y presentó una dispersión más grande. Por lo tanto, este experimento dicta que la mejor longitud de onda para la detección de cambios de OD está en la longitud de onda infrarroja.

## Señales de respuesta para detección de oxígeno en distintas longitudes de onda (SW)

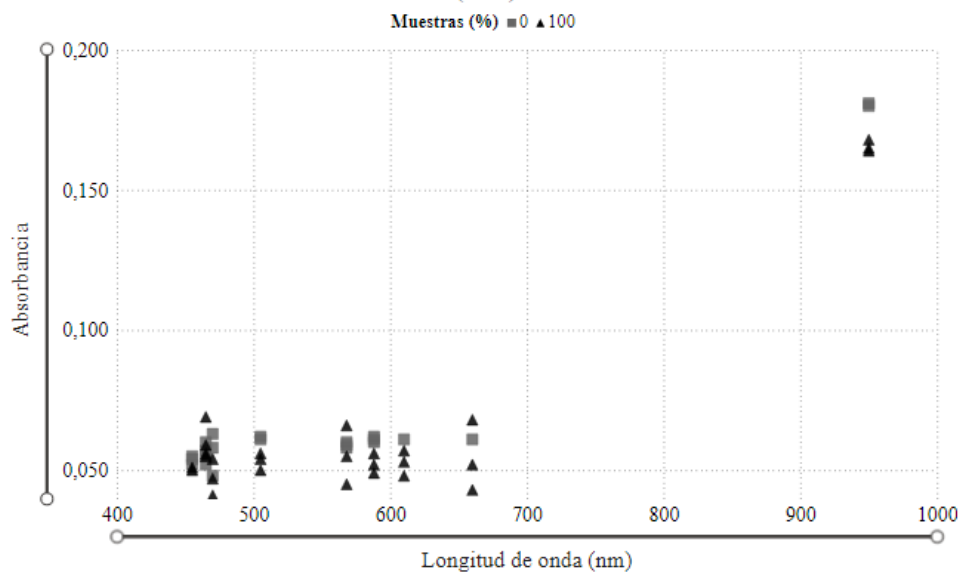


Figura 17 Gráfico de resultados con absorbancias de la muestra al 0 % y al 100 % de agua de mar (SW).

De las longitudes de onda probadas, las que presentan mejores resultados son la luz infrarroja (950 nm) y la luz azul visible (455 a 505 nm). Se debe utilizar tanto un LED infrarrojo como uno azul para el sensor de OD de bajo costo ya que esas son las longitudes de onda que presentan las diferencias más significativas (azul en TW e infrarrojo en WS). Esto no solo haría que el sensor sea útil para todo tipo de agua, sino que la combinación de la medición de ambos niveles de absorbancia también podría usarse para hacer que el resultado sea más preciso.

### ii. RESULTADOS DE ESTABILIDAD DEL SENSOR

Las medidas del valor de impedancia se realizaron con el multímetro, alternando las muestras con niveles de saturación de 0 % y 100 % de OD para verificar si es posible detectar la variación por parte del sistema o si presenta algún problema. Esta subsección muestra los resultados de las tres pruebas con referencia a la posición del LED y del fotodiodo LDR en el recipiente de medición.

#### 1. PRIMER TESTE

El sistema tenía el LED y el LDR en contacto con agua salina. Los dos están puestos en lados opuestos de un recipiente de plástico redondo con un diámetro de 10 cm. Los resultados del valor de impedancia mostrado en el multímetro se describen en la Tabla 8.

Tabla 8 Resultados con valores de impedancia desde la primera validación.

Saturación	Impedancia ( $\Omega$ )
Saturación 0 %	03,38
	03,39
	03,39
	03,40
	03,38
	03,43
Saturación 100 %	03,47
	03,44
	03,44
	03,35
	03,36
	03,38

Debido a que el LED y el fotodiodo estuvieron en contacto con el agua, hubo una variación en los valores durante la observación. Las variaciones tuvieron una magnitud de 0,05  $\Omega$  entre las muestras al 0 % y al 100 %. El experimento se repitió hasta 6 veces para comprobar posibles errores. No obstante, los datos muestran que para ambas piezas en contacto con el agua existe interferencia provocada por la conductividad del medio. Por tanto, la salinidad del agua de mar afecta a las lecturas del fotodiodo LDR.

## 2. SEGUNDO TESTE

El sistema contenía el LED en contacto con el agua y el fotodiodo LDR en el exterior de un recipiente redondo de 5 cm de diámetro. La distancia se redujo debido a que el fotodiodo estaba fuera del medio, para amplificar el efecto del LED. Los resultados del valor de impedancia mostrados en el multímetro se describen en la Tabla 9.

Tabla 9 Resultados con valores de impedancia desde la segunda validación.

Saturación	Impedancia ( $\Omega$ )
Saturación 0%	02,60
	02,60
Saturación 100%	02,59
	02,59

Con el fotodiodo fuera de la botella, sin interacción con el agua, se observó una variación muy pequeña de 0,01  $\Omega$  entre muestras con diferentes tasas de saturación. Los valores no cambiaron con el tiempo y hay pocos valores porque se afirmó que con la LDR fuera del medio la interacción era mínima, y no estaba afectando a la lectura. El plástico que lo protegía del agua hizo que las lecturas no fueran útiles.

## 3. TERCERO TESTE

El sistema contenía el LED en contacto con el agua y el fotodiodo en contacto con el agua, aunque cubierto por una capa de epoxi. Y ambos se instalaron en un recipiente redondo con un diámetro de 5 cm. Los resultados del valor de impedancia que se mostraron en el multímetro se describen en la Tabla 10.

Tabla 10 Resultados con valores de impedancia desde la tercera validación.

Saturación	Impedancia ( $\Omega$ )
Saturación 0 %	02,44
	02,46
Saturación 100 %	02,49
	02,47

Para el último teste, utilizando el fotodiodo cubierto por el epoxi, los valores de impedancia variaron ligeramente más que para el segundo. Sin embargo, variaron menos que para la primera prueba en la que el fotodiodo estuvo completamente en contacto con la muestra. Los tres testes mostraron que la variación de saturación no fue detectada dentro del este sistema construido y la conductividad del agua podría interferir cuando el fotodiodo entra en contacto con el agua. Es posible que la resina epoxi no sea el mejor aislante ya que no se han probado sus efectos sobre los niveles de absorbancia. Por lo tanto, para la construcción de futuros sensores, es importante asegurarse de que el fotodiodo esté aislado sin contacto directo con el agua. Además, es necesario probar otros métodos de aislamiento.

#### b. RESULTADOS PARA MUESTRAS CON NITRÓGENO

En esta sección se mostrarán todos los resultados que fueron sacados utilizándose de las muestras de agua de mar (AM) y agua de grifo (AD) que estuvieron expuestas al gas nitrógeno para la eliminación del OD. En el primer subapartado contiene el resultado de las mediciones preanálisis, necesario para identificar la cantidad de nitrógeno que se debe añadir a las muestras para alcanzar las distintas saturaciones de OD. De acuerdo con las mediciones preanálisis, se estimó los flujos y tiempos de exposición necesarios para alcanzar cuatro saturaciones distintas de OD. Hecho esto, las cuatro muestras fueron analizadas por el espectrómetro de barradura completa y descritas en el segundo subapartado. Debido a la necesidad de encontrar otros niveles de porcentajes de OD y validar los resultados anteriores en agua de mar, las señales respuesta de absorbancia para muestras AM y AD para ocho saturaciones de OD se encuentran en el tercero subapartado.

#### i. RESULTADOS DE MEDICIONES PRE-ANÁLISIS

La utilización del nitrógeno como un gas de purga está ampliamente utilizado en industrias de petróleo, de alimentos y fabricación de ligas metálicas. Por ser un gas inerte de ocurrencia natural, el nitrógeno posee propiedades que lo transforma en una herramienta ideal para ser usado por ser inerte, no reactivo, no tóxico y no corrosivo.

En total, tres mediciones preanálisis fueron realizadas combinándose intensidades de flujo de salida del gas nitrógeno y tiempos de duración de introducción de este para descubrir los diferentes niveles de saturación logrados. En suma, 49 mediciones fueron realizadas con el objetivo de asegurar la eficacia en la utilización del nitrógeno como eliminador de oxígeno disuelto en las muestras. Las diez primeras pruebas se descubrió que es posible eliminar OD introduciendo nitrógeno en las muestras. Luego, las siguientes quince mediciones se combinó tres tiempos distintos (30, 60 y 120 segundos) y tres intensidades de flujos distintos (3, 3,2 y 3,5 bars) para lograr cinco saturaciones de OD (8,93 %, 6,06 %, 3,63 %, 50,83 %, 16,33 %). Puesto lo encontrado, fue necesario hacer la tercera medición preanálisis para asegurar con más precisión las saturaciones y para conseguir encontrar otros porcentajes de OD para espectrofotometría (Blanco (3 %), 9 %, 13 %, 16 %, 23 %, 48 %, 57 %, 70 % y 95 %). En los siguientes apartados, se describe los resultados obtenidos para cada medición.

## 1. PRIMERA MEDICIÓN

Utilizando el sensor ProODO, ha sido verificado las saturaciones de OD antes y después de la introducción de nitrógeno gaseoso en las muestras. En total, diez pruebas fueron realizadas para descubrir si era posible eliminar el OD del agua utilizando el gas (Tabla 11). Ha sido verificado también la temperatura con el mismo sensor, por supuesto que la temperatura también influye en la solubilidad de los gases.

*Tabla 11 Resultados de la primera medición preanálisis.*

Muestra	Tiempo	Temp. inicial	DO Inicial		Temp. final	DO Final		Flujo
	(segundos)	(°C)	(%)	(mg/L)	(°C)	(%)	(mg/L)	(bars)
1	30	24,7	98,4	6,68	24,9	37	2,5	5
2	30	24,6	95	6,48	24,17	16	1,05	6
3	30	24,6	97	6,6	24,7	43	2,9	5
4	30	24,9	96	6,5	24,7	50	3,4	5
5	60	24,1	101	7,01	24,6	15	1,02	5
6	60	24,4	98,1	6,7	24,6	12	0,82	5
7	60	24,5	99	6,75	24,6	40	2,7	4
8	60	24,4	98	6,7	24,6	12	0,8	5
9	60	24,9	97	6,57	24,7	23	1,55	5
10	90	24,7	99	6,7	24,6	12	0,8	4,5

Se nota que la temperatura al final de cada muestra varia poco, entre 0,1 y 0,5 con la adición del gas. Para todas las muestras se ha verificado que introduciendo nitrógeno se disminuye la cantidad de oxígeno disuelto. La temperatura media de variación fue de 0,037 °C entre todas las muestras. El flujo más intenso es capaz de bajar el porcentaje de OD de las muestras, sin embargo, no se ha conseguido alcanzar porcentajes menores que 12 % de OD en la primera medición preanálisis.

## 2. SEGUNDA MEDICIÓN

Quince nuevas pruebas fueron hechas en la segunda medición preanálisis para descubrir niveles de saturaciones distintas. Descubriendo como alcanzar los niveles de saturaciones, por el espectrofotómetro es posible ver el rango de longitudes de onda en que las diferencias son mejores reconocidas. Identificando el rango espectral de OD, se comprueba el rango de luz que sea más sensible a las variaciones de saturación. La segunda medición preanálisis ha testado tres tiempos distintos (30, 60 y 90 segundos) en tres flujos de salida del gas (3, 3,2 y 3,5) con tres replicas para cada combinación. A partir de las combinaciones, cinco saturaciones medias fueron alcanzadas (8,93 %, 6,06 %, 4,63 %, 50,83 %, 16,33 %). En detalles, la Tabla 12 contiene los flujos y tiempos utilizados para la segunda medición preanálisis.

Tabla 12 Resultados de la segunda medición preanálisis.

Muestra	Tiempo	DO Inicial		DO Final		Flujo	Saturación Media Final (%)
	(segundos)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(bars)	
1	30	101,8	6,84	9,8	0,65	3	8,93
2	30	99	6,62	8	0,52	3	
3	30	98,7	6,45	9	0,58	3	
4	60	96	6,32	7,7	0,5	3	6,06
5	60	97	6,35	3,5	0,23	3	
6	60	96,3	6,3	7	0,55	3	
7	120	97	6,38	4,6	0,32	3	4,63
8	120	96,6	6,38	4,6	0,34	3	
9	120	96,1	6,32	4,7	0,34	3	
10	30	94,9	6,22	56,5	3,69	3,5	50,83
11	30	98,2	6,4	46	3,03	3,5	
12	30	98	6,44	50	3,33	3,5	
13	30	96,8	6,38	18	1,18	3,2	16,33
14	30	96,2	6,32	15,5	1,01	3,2	
15	30	96,7	6,38	15,5	1,01	3,2	

Al final del preanálisis, se verifica que con flujos menos intensos es más fácil controlar los niveles de saturación obteniendo menos variación entre muestras de mismo porcentaje. Además, una muestra más fue utilizada para espectrofotometría, una muestra sin añadir nitrógeno sacada directamente del grifo. Establecida con porcentaje a 95 %, por ser la media encontrada de las mediciones iniciales con el sensor ProODO. Para visualización gráfica, las medias encontradas fueron redondeadas para valores enteros: 5%, 6 %, 9 %, 16 % y 51 %. La muestra a 5 % fue considerado el blanco por presentar el porcentaje más pequeño entre todas.

### 3. TERCERA MEDICIÓN

Con la necesidad de tornar las medidas por espectrofotometría más fiables, la tercera medición preanálisis combinó siete tiempos distintos (5, 10, 15, 30, 60, 120 y 180 segundos) con el mismo flujo (3,2 bars), excepto para las muestras 22 a 24 que se utilizó 120 segundos para flujo de 3,5 bars (ver Tabla 13). Para todas las combinaciones, fueron realizadas tres réplicas. Ocho niveles fueron establecidos con las medias de los valores finales de OD. En ninguna de las mediciones preanálisis fue posible encontrar porcentajes menores que 4,46 % de OD, así que, para hacer la muestra blanca, la combinación de 120 segundos a flujo de 3,5 fue establecida (muestras 22 a 24).

Así que combinaciones entre tiempo y flujo han establecido ocho saturaciones medias finales de OD (Blanco (4,43 %), 8,84 %, 13,30 %, 15,86 %, 22,80 %, 48,10 %, 56,93 %, 70,06 %). Como el caso anterior, una muestra más fue utilizada para espectrofotometría, una muestra sin añadir nitrógeno sacada directamente del grifo. Establecida con porcentaje a 95 %, por ser la media encontrada de las mediciones iniciales con el sensor ProODO.



Tabla 13 Resultados de la tercera medición preanálisis.

Muestra	Tiempo	OD Inicial		OD Final		Flujo	Saturación
	(segundos)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(bars)	Media Final (%)
1	60	90,1	6,28	16	1,08	3,2	15,86
2	60	89	6,22	16,6	1,13	3,2	
3	60	89,1	6,22	15	1,02	3,2	
4	120	91	6,35	11,8	0,8	3,2	13,30
5	120	89,5	6,30	17,3	1,18	3,2	
6	120	89	6,21	10,8	0,73	3,2	
7	30	90,8	6,33	21,2	1,42	3,2	22,80
8	30	91,2	6,35	26,5	1,78	3,2	
9	30	90,9	6,33	20,7	1,39	3,2	
10	15	93	6,42	43,8	2,96	3,2	48,10
11	15	93,2	6,42	48,3	3,26	3,2	
12	15	93,5	6,43	52,2	3,51	3,2	
13	10	93,8	6,43	57,9	3,9	3,2	56,93
14	10	94,6	6,47	51,5	3,48	3,2	
15	10	96,8	6,55	61,4	4,16	3,2	
16	5	95	6,60	67,8	4,59	3,2	70,06
17	5	95,2	6,65	71,6	4,86	3,2	
18	5	95,9	6,72	70,8	4,82	3,2	
19	180	96,3	6,32	8,5	0,57	3,2	8,83
20	180	93,7	6,49	9,2	0,62	3,2	
21	180	94	6,53	8,8	0,59	3,2	
22	120	95,5	6,70	4,9	0,33	3,5	4,46
23	120	92,6	6,40	4,6	0,32	3,5	
24	120	95,2	6,69	3,9	0,27	3,5	

Para visualización gráfica, las medias encontradas fueron redondeadas para valores enteros: 9 %, 13 %, 16 %, 23 %, 48 %, 57 %, 70 % y 95 %.

## ii. PRIMER RESULTADO DE ABSORBANCIA

Con el espectrofotómetro de barradura completo modelo Hewlett Packard 8453, 4 muestras fueron analizadas entre longitudes de onda de 190 nm a 1100 nm con agua dulce de grifo (AD), en cuatro saturaciones de OD (9 %, 16 %, 51 % y 95 %). La muestra que se alcanzó a 6 % fue utilizada como blanco.

Los datos de preanálisis valieron para establecer a que niveles de saturación de OD serian analizadas las muestras con espectrofotometría. De esta manera, los señales a cada nivel de OD para cada longitud de onda, enseña un comportamiento del oxígeno disuelto en el espectro de luz. El primer resultado de absorbancia solo utilizó agua dulce (AD) y se ve en la Figura 18.

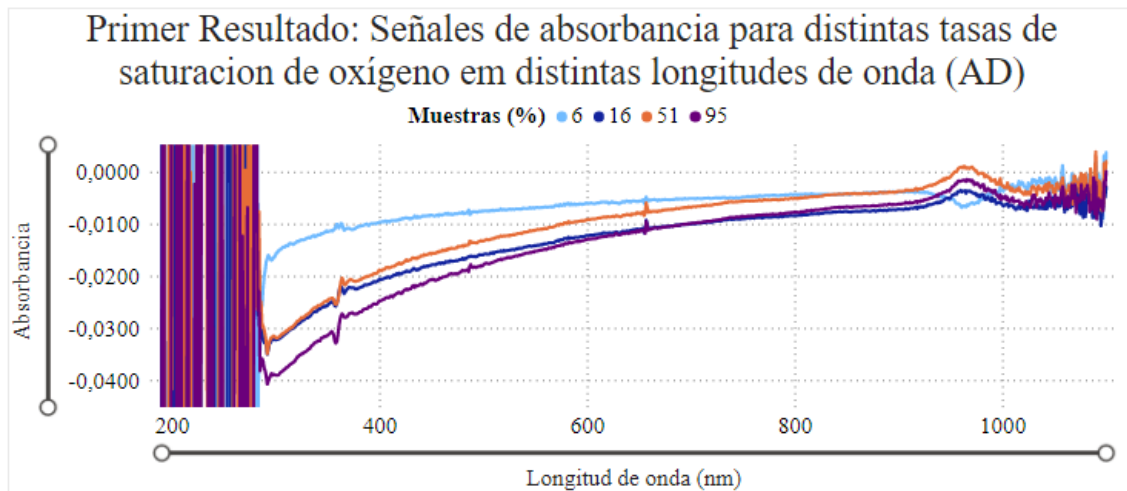


Figura 18 Primer resultado de absorbancia en agua dulce para cuatro tasas de oxígeno disuelto (OD).

Entre 190 nm a 287 nm, no hubo lectura de señales de absorbancia de las muestras, sino ruidos de medición por error del espectrofotómetro. Al final del espectro lo mismo parece ocurrir, entre 990 nm y 1100 nm.

Dentro de 288 nm y 990 nm, mientras aumenta el porcentaje de OD en el agua, la absorbancia disminuye su valor. Eso es más evidente en el rango de longitud de onda entre 300 nm y 600 nm, con valores extremos entre -0,0104 (9 %) a -0,0392 (95 %). Los niveles de OD a 16 % (línea azul oscuro) y 51 % (línea naranja) al inicio del espectro se ven con valores de absorbancia parecidos, mezclados con poca diferencia, lo que no se esperaba. Además, la muestra con porcentaje a 51 % presenta valores de absorbancia más altos que a 16 %, indicando ser un error de lectura o de preparación de la muestra. Entre 355 nm y 375 nm existen picos de señal para las cuatro muestras, posibilidad de ser un indicador de mayor sensibilidad de detección. Además, se ve una variación de señal entre aproximadamente 950 nm y 980 nm, la muestra a 51 % presenta valores más altos de absorbancia (pico a 0,0007), abajo la muestra a 95 %, después 16 % y con señales mínimos a 3 % (-0,0067). La ventaja de utilizarse de agua de grifo para los testes es que posee menos compuestos que pueden interferir en las mediciones de absorbancia, no obstante, son necesarias análisis con agua de mar para acercarse de la realidad para cuando el uso sea en el medio marino.

### iii. SEGUNDO RESULTADO DE ABSORBANCIA

Utilizando un espectrofotómetro del modelo Hewlett Packard 8453, 16 muestras fueron analizadas entre las longitudes de onda de 190 a 1100 nm, para agua de mar (AM) y agua dulce de grifo (AD), para ocho saturaciones de oxígeno disuelto (9 %, 13 %, 16 %, 23 %, 48 %, 57 %, 70 % y 95 %). Entretanto, se eliminaron los datos considerados ruidos para las longitudes de onda 190 nm a 285 nm y de 950 nm a 1100 nm para los dos tipos de agua. En estos intervalos los valores de desviación estándar presentan un crecimiento lo que se puede indicar que los valores están dispersos con respecto a la media y por eso se considera probables errores de medición. La desviación estándar se puede utilizar para establecer un valor de referencia para estimar la variación general de un proceso y la variación que es aleatoria o natural de un proceso se conoce comúnmente como ruido. La Figura 19 presenta los valores de desviación estándar para todo el rango de longitud de onda para los dos tipos de agua (AD y AM). Además, para los valores eliminados dentro de los intervalos, se analizó las medias, máximos y mínimos de desviación estándar como enseña la Tabla 14.

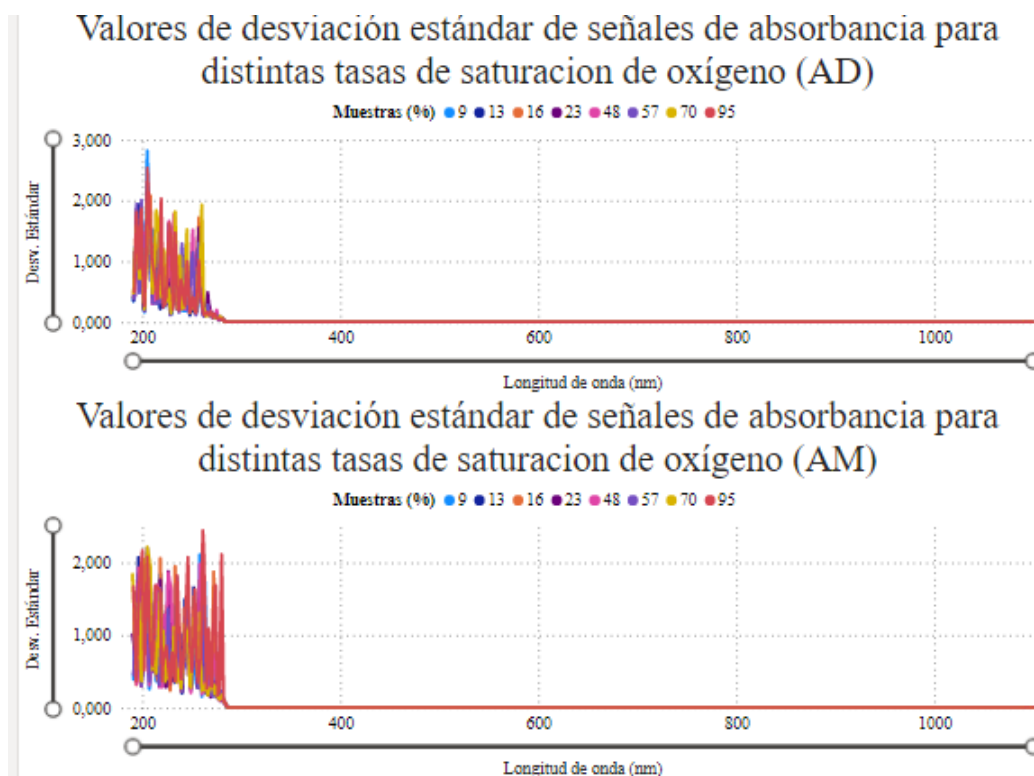


Figura 19 Desviación estándar de valores de absorbancia del segundo resultado.

Los valores de desviación estándar para muestras AD eliminados entre el intervalo de 190 nm a 285 nm para todas las saturaciones tuvieron como máximo 2,8204 para la longitud de onda de 205 nm (saturación a 9 %) y mínimo de 0,0061 para 284 nm (saturación 70 %). La media general entre todas las saturaciones para el intervalo es de 0,55. Además, para muestras AD en el intervalo de 950 nm a 1100 nm, los valores de desviación estándar para todas las saturaciones tuvieron como máximo 0,0057 para la longitud de onda de 1095 nm (saturación a 23 %) y mínimo de 0,0001 para 956 nm (saturación 23 %). La media general es de 0,0011. Para las muestras AM, los valores de desviación estándar eliminados entre el intervalo de 190 nm a 285 nm para todas las saturaciones tuvieron como máximo 2,4444 para la longitud de onda de 261 nm (saturación a 100 %) y mínimo de 0,0258 para 284 nm (saturación a 70 %). La media general entre todas las saturaciones para este intervalo es de 0,7084. Además, para muestras AM en el intervalo de 950 nm a 1100 nm, los valores de desviación estándar para todas las saturaciones tuvieron como máximo 0,0089 para la longitud de onda de 1091 nm (saturación a 70 %) y mínimo de 0,0002 para 954 nm (saturación 23 %). La media general es de 0,0018.

Tabla 14 Análisis de desviación estándar de los valores de absorbancia eliminados del segundo resultado.

Desviación estándar de valores eliminados								
Muestra	Intervalo (nm)	Mínimo			Máximo			Media general
		Longitud de onda (nm)	Valor	Saturación (%)	Longitud de onda (nm)	Valor	Saturación (%)	
AD	190 a 285	284	0,0061	70	205	2,8204	9	0,5500
	950 a 1100	956	0,0001	23	1095	0,0057	23	0,0011
AM	190 a 285	284	0,0258	70	261	2,4444	100	0,7084
	950 a 1100	954	0,0002	23	1091	0,0089	70	0,0018

Con finalidad de identificar el mejor rango de longitud de onda para detectar el OD, 16 muestras fueron analizadas con espectrofotómetro para AM y AD en ocho saturaciones. Esperase que mientras aumente las saturaciones, las señales de absorbancia también siguen un comportamiento proporcional de crecimiento o decrecimiento.

La Figura 20 muestra los valores de absorbancia en el intervalo de longitud de onda de 286 a 949 para muestras AD. Se puede observar que para ultravioleta (até 380 nm), la variación de los valores de absorbancia presenta mayores diferencias entre los dos niveles de saturación de OD estudiados (en el rango de -0,0191 a 0,0025). Sin embargo, dentro del espectro de luz visible, en el violeta y azul (400 nm a 505 nm) las diferencias también se mantienen significativas y con disminución gradual de valores de absorbancia mientras aumenta las saturaciones de OD en las muestras. Entre 355 nm a 379 nm y 643 nm a 663 nm se observan picos en las señales. Además, todas las longitudes de onda presentan diferencias relevantes, a pesar de que a partir de 575 nm la señal a 48 % de saturación (línea rosa) empieza a mezclarse con la saturación a 23 % (línea morada) y las diferencias entre saturaciones disminuye.

## Segundo Resultado: Señales de absorbancia para saturaciones de oxígeno em distintas longitudes de onda (AD)

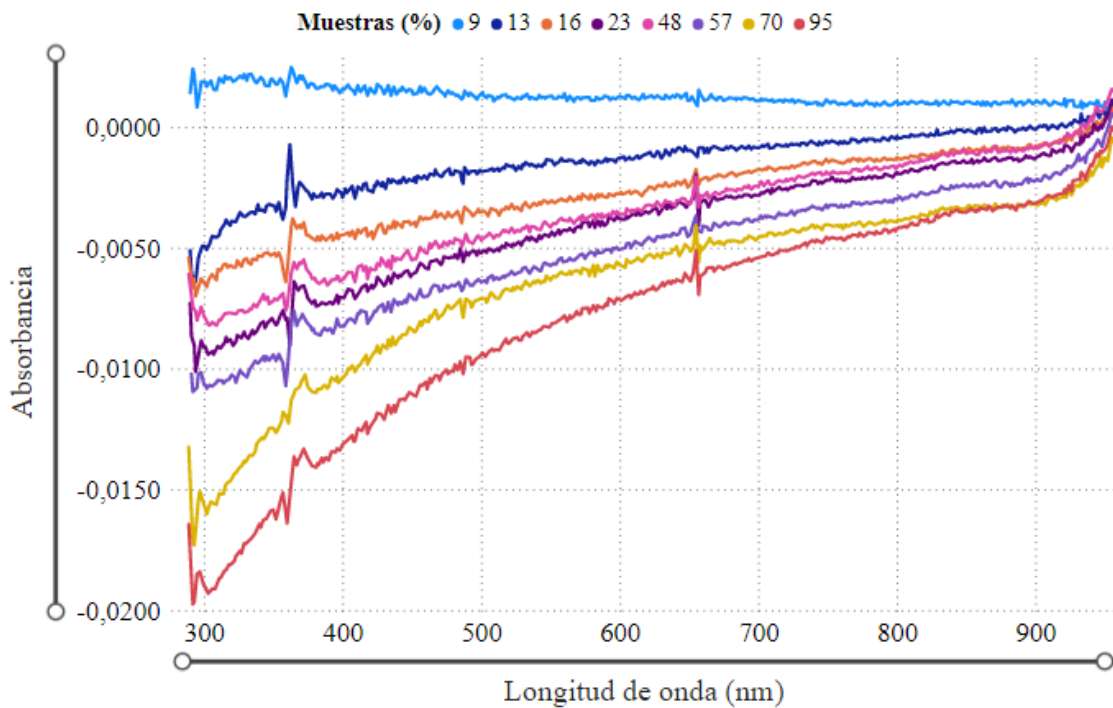


Figura 20 Grafico del segundo resultado de absorbancia para muestras AD.

Los resultados de absorbancia con muestras de AM están en la Figura 21. Como en el caso con muestras AD, las longitudes de onda iniciales en ultravioleta (até 380 nm) entre la menor saturación de OD (9 %) y la mayor (95 %) presentan diferencias más significativas entre sus valores (0,0091 y -0,0221). El comportamiento de señales en muestras AM presenta más variabilidad de sus valores con más picos acentuados en algunas longitudes de onda (364 nm, 435 nm, 485 nm, 581 nm y 653 nm). Entre longitudes de onda de luz violeta y azul del espectro (400 nm a 505 nm), se nota diferencias más significativas entre las distintas saturaciones de OD. Las señales de saturación a 95 % (línea roja) presentan valores no esperados en medio a otras saturaciones (entre 48 % y 70 %). Como no se ha añadido nitrógeno en muestras a 95 %, puede ser el factor que explica el resultado.

## Segundo Resultado: Señales de absorbancia para saturaciones de oxígeno em distintas longitudes de onda (AM)

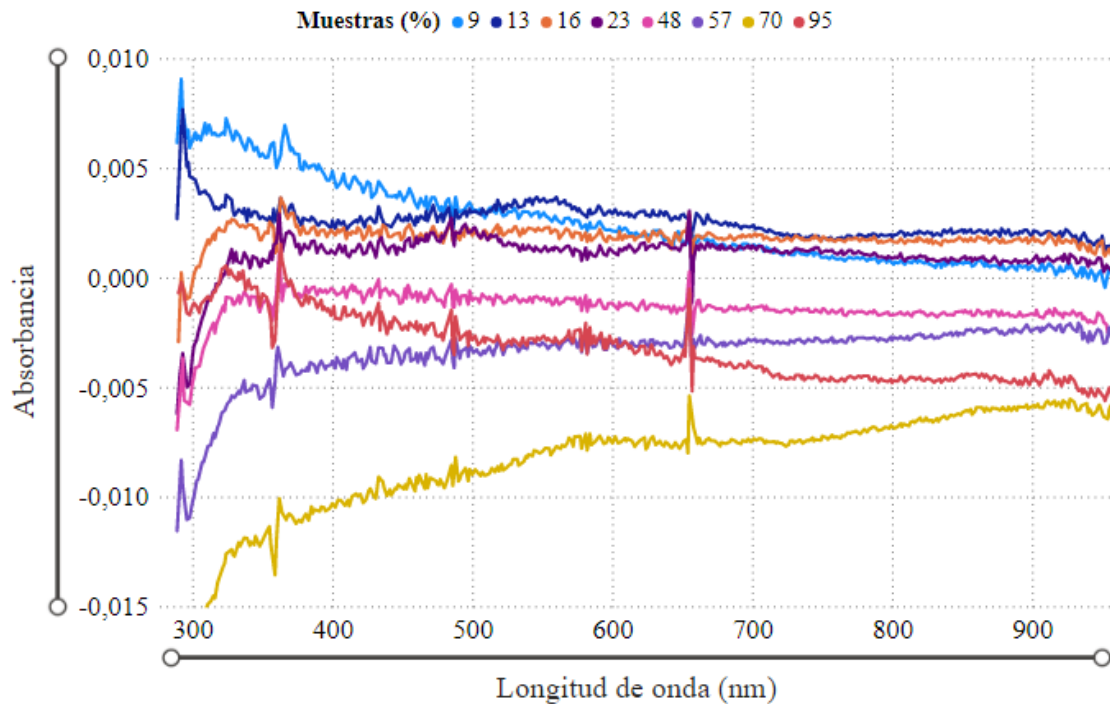


Figura 21 Grafico del segundo resultado de absorbancia para muestras AM.

De las longitudes de onda probadas, las que presentan mejores resultados de identificación están desde el ultravioleta (300 nm) hasta la luz azul visible (505 nm). Se debe utilizar tanto un LED azul para el sensor de OD de bajo costo ya que es la longitud de onda que presenta las diferencias más significativas entre saturaciones y por ya haber sido utilizado anteriormente en otros testes presentando buenos resultados.

### iv. RESULTADOS DE OSCILACIONES DE RESISTENCIAS

Para el funcionamiento de los LED y fotodiodos fotosensibles del prototipo, fueron conectados a una fuente de alimentación, una resistencia de prueba y al osciloscopio para medir la señal de respuesta de voltaje. Al probar todas las resistencias con los dos tipos de agua AD y AM a dos saturaciones de oxígeno (menos del 5% y 95%), con los dos LED (azul e infrarrojo), fotodiodo IR y fotorreceptor LDR, los valores que se mostraron por el osciloscopio se anotaron en una hoja de cálculo de Excel. Para cada combinación se tomó tres réplicas de los valores que enseñaba el osciloscopio. En total, se tomaron 408 mediciones para los análisis en el Power BI Desktop.

Las muestras con bajas concentraciones de OD, estaban con nivel de saturación por abajo de 5 % pero no siempre con el mismo porcentaje. Los resultados de los testes con LED IR y fotodiodo IR se encuentran en la Figura 22. Los valores en gris oscuro son las combinaciones que tuvieron diferencias más grandes entre las muestras a 95 % y 5 %. En AD la combinación que mejor se detecta la variación de saturación de OD entre muestras sería el fotodiodo posicionado a 180° del LED utilizando una resistencia de 1 M $\Omega$  (56,67 mV). Mientras que en muestras AM, la mejor combinación sería utilizando un fotodiodo posicionado a 0° del LED IR con una resistencia de 100 K $\Omega$  (203,14 mV). Pero es notorio que en los dos casos (muestras AD y AM), la segunda mejor resistencia a ser utilizada sería de 8,7 M $\Omega$  con el fotodiodo posicionado a 0°.

AGUA	GRADO POSICION (°)	LED	RESISTENCIA (Ω)	DIFERENCIA (mV)
AD	180	IR	1M	56,67
AD	0	IR	8,7M	23,33
AD	180	IR	100K	11,67
AD	0	IR	1M	10,00
AD	180	IR	8,7M	3,33
AD	0	IR	100K	2,67
AD	90	IR	8,7M	2,63
AD	180	IR	10K	1,47
AD	90	IR	1M	0,80
AD	0	IR	10K	0,50
AD	0	IR	1K	0,39
AD	90	IR	100K	0,35
AD	90	IR	10K	0,20
AD	180	IR	1K	0,13
AD	180	IR	100R	0,10
AD	0	IR	100R	0,10
AD	90	IR	1K	0,08
AD	90	IR	100R	0,07

AGUA	GRADO POSICION (°)	LED	RESISTENCIA (Ω)	DIFERENCIA (mV)
AM	0	IR	100K	203,14
AM	0	IR	8,7M	200,00
AM	0	IR	1M	90,00
AM	180	IR	8,7M	23,33
AM	90	IR	8,7M	11,27
AM	90	IR	1M	8,03
AM	180	IR	1M	6,67
AM	90	IR	100K	2,14
AM	0	IR	10K	1,93
AM	0	IR	1K	0,35
AM	180	IR	10K	0,23
AM	90	IR	10K	0,06
AM	180	IR	100R	0,05
AM	90	IR	100R	0,04
AM	90	IR	1K	0,04
AM	0	IR	100R	0,03
AM	180	IR	1K	0,02
AM	180	IR	100K	0,00

Figura 22 Tablas construidas con Power BI Desktop con resultados de análisis de LED IR y fotodiodo IR con las combinaciones más relevantes en gris oscuro.

Fue posible notar que, con resistencias más pequeñas, los señales tenían una variabilidad más grande, lo que puede interferir en la obtención de las medias. Abajo tenemos la Figura 23 con las tablas de resultados utilizando el LED AZ y fotodiodo IR para muestras AD y AM. En muestras AD, la mejor combinación entre LED y fotodiodo está a 0° con resistencia de 1 MΩ (130 mV). Mientras que para la muestra AM la resistencia que mejor conviene para que el fotodiodo detecte es de 8,7 MΩ a una posición de 0° (70 mV). En los dos casos, utilizando el LED AZ con el fotodiodo IR para recibir las señales, el grado de posición que mejor detecta la variación de saturación de oxígeno es a 0 grados. Las resistencias 1 MΩ y 8,7 MΩ son mejores en este caso, pero como en muestras de agua de mar la que mejor se detecta es 8,7 MΩ con una diferencia considerable de 60 mV (7 veces más grande) sobre la segunda, lo mejor sería utilizarla con fotodiodo IR cuando se use el LED AZ.

AGUA	GRADO POSICION (°)	LED	RESISTENCIA (Ω)	DIFERENCIA (mV)
AD	0	AZ	1M	130,00
AD	0	AZ	8,7M	50,00
AD	0	AZ	100K	15,00
AD	90	AZ	1M	4,00
AD	90	AZ	8,7M	2,67
AD	0	AZ	10K	2,57
AD	90	AZ	10K	0,72
AD	90	AZ	1K	0,43
AD	90	AZ	100K	0,33
AD	90	AZ	100R	0,17
AD	0	AZ	100R	0,13
AD	0	AZ	1K	0,12

AGUA	GRADO POSICION (°)	LED	RESISTENCIA (Ω)	DIFERENCIA (mV)
AM	0	AZ	8,7M	70,00
AM	0	AZ	1M	10,00
AM	90	AZ	1M	6,83
AM	90	AZ	8,7M	5,67
AM	90	AZ	10K	0,60
AM	0	AZ	10K	0,60
AM	0	AZ	1K	0,13
AM	0	AZ	100R	0,12
AM	90	AZ	100R	0,10
AM	90	AZ	100K	0,07
AM	90	AZ	1K	0,06
AM	0	AZ	100K	0,00

Figura 23 Tablas construidas con Power BI Desktop con resultados de análisis de LED AZ y fotodiodo IR con las combinaciones más relevantes en gris oscuro.

Además de los testes realizados con el fotodiodo IR como receptor de señales bajo efecto de los LED, testes con fotorreceptor LDR también fueron hechos. La Figura 24 enseña los resultados encontrados para los testes en lo cual se utilizó el LED AZ y el resistor dependiente de luz (LDR). Tres observaciones en tres replicas fueron hechas sobre el valor de impedancia del LDR, con un total de 48 valores analizados. Los resultados muestran que utilizando el fotorreceptor LDR, en muestras AD la mejor posición del LDR está a 90° en referencia al LED AZ, presentando una diferencia de 0,18 kΩ. Mientras que en muestras de agua AM, la posición está a 180° con una diferencia de 0,27 kΩ entre muestra a 95 % de saturación y a 5 %.

AGUA	GRADO POSICION (°)	LED	OBSERVACION	DIFERENCIA (kΩ)
AD	90	AZ	OBS3	0,18
AD	90	AZ	OBS1	0,12
AD	90	AZ	OBS2	0,12
AD	180	AZ	OBS2	0,09
AD	180	AZ	OBS1	0,09
AD	180	AZ	OBS3	0,09

AGUA	GRADO POSICION	LED	OSERVACION	DIFERENCIA (kΩ)
AM	180	AZ	OBS2	0,27
AM	180	AZ	OBS1	0,26
AM	90	AZ	OBS1	0,21
AM	90	AZ	OBS3	0,06
AM	180	AZ	OBS3	0,05
AM	90	AZ	OBS2	0,02

Figura 24 Tablas construidas con Power BI Desktop con resultados de análisis de LED AZ y fotorreceptor LDR con las combinaciones más relevantes en gris oscuro.

Sobre los resultados, ha de destacar que utilizando el LED IR y el fotodiodo IR como receptor de señales, presenta diferencias más significativas de detección en las dos muestras AD y AM (56,67 mV y 203,14 mV) que utilizándose del LED AZ y el mismo fotodiodo (130 mV y 70 mV). Respuestas de señal utilizando LDR presentan resultados divergentes cuanto al mejor ángulo de posicionamiento (90° en AD y 180° en AM), pero con una diferencia más grande de 0,09 kΩ cuando se utiliza a 180°.

Por lo tanto, para el uso del LED IR, el mejor posicionamiento del fotodiodo IR está a 0° a su posición y lo mismo ocurre para el uso de LED AZ. La resistencia propuesta para ser utilizada en el fotodiodo IR sería de 8,7 MΩ para ambos los LED. Sin embargo, son necesarios otros testes para verificar las señales de respuesta del fotodiodo IR cuando encendidos los dos LED en conjunto. Aún, se acrecido el uso del LDR como otro componente de lectura de señales, podría servir para verificar las variaciones a un ángulo de 180° en referencia al LED AZ.

### c. PROPUESTA DE SENSOR

En este subapartado, se presenta el sensor óptico para mediciones de oxígeno disuelto en el agua. Aquí se presenta las características físicas del sensor, el costo de los componentes de hardware necesarios para desarrollar un prototipo con un microcontrolador. El objetivo del sensor es determinar los niveles de saturación de OD en el agua en función de la reflectancia, la absorbancia o ambos. Como los testes de resistencias y de posicionamiento fueron hechos con dos tipos de saturaciones de OD en el agua (95 % y a 5 %), se propone la utilización del sensor para identificar aguas anoxias o no, con porcentajes muy bajas de oxígeno disuelto.

El sensor se basa en 2 LED donde 1 de ellos emiten luz en el espectro visible a 465 nm (luz visible azul) y el otro es un LED infrarrojo. El resultado de emitir luz a través de la muestra de agua se mide mediante un LDR y un fotodiodo. Estos elementos se colocan a 0° y 180° con respecto a la posición de los LED de acuerdo con los resultados encontrados por los testes en este trabajo. La Figura 25 presenta la propuesta en respecto a las posiciones de los LED y fotorreceptores en el tubo de acrílico transparente.



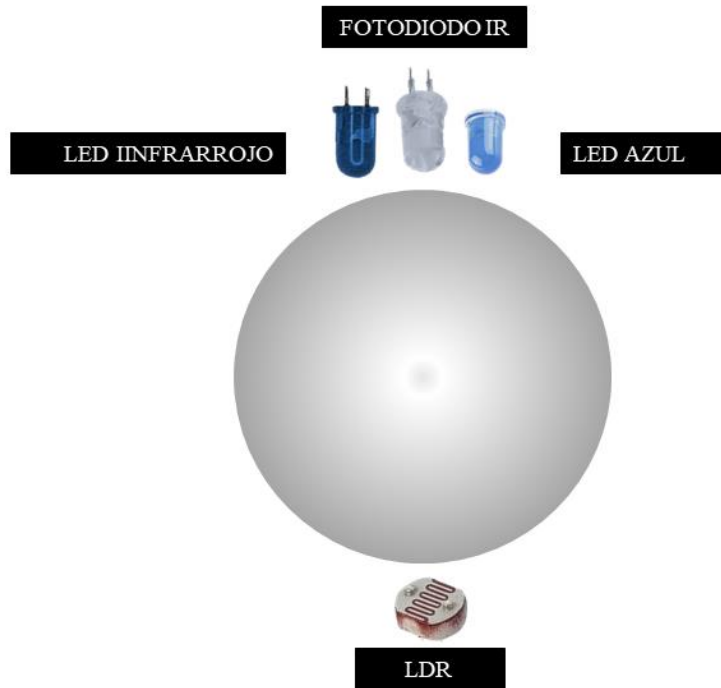


Figura 25 Propuesta de posicionamiento en el prototipo de sensor óptico de los componentes de emisión de luz y recepción de señales.

Para implementar el prototipo de sensor, también es necesario agregar dispositivos adicionales para recopilar y procesar los datos medidos. La Tabla 16 muestra el listado de elementos requeridos para desarrollarlo y los precios medios en el mercado de cada uno de ellos.

Tabla 15 Componentes y precios estimados para construcción del prototipo a bajo coste.

Componente	Precio (€)	Componente	Precio (€)
Arduino UNO Rev. 3	20,00	Módulo microSD	5,72
LED azul	0,15	Tarjeta microSD 32GB	5,99
LED infrarrojo	0,73	Fotorreceptor LDR	0,10
4 pilas	5,34	Fotodiodo IR	0,40
4 resistencias	0,20		

Conectado al tubo de acrílico con los componentes y las resistencias necesarias para limitar las corrientes, se utiliza también el microcontrolador que procesará el voltaje registrado en función de la luz recibida. Para esta propuesta se indica un modelo ya desarrollado y de bajo coste, el Arduino UNO Rev. 3 por lo cual es basado en el microcontrolador ATmega328P operado en el voltaje de 5V con memoria de 32 KB. En conjunto para el almacenamiento de los datos medidos in situ, se propone un módulo microSD que se alimenta desde Arduino mediante 5V y GND. Por otro lado, conectamos los pines del bus SPI a los correspondientes de Arduino. El microcontrolador puede ser alimentado por baterías o pilas, por eso se propone el uso de un arreglo de 4 baterías alcalinas a través del pin VIN, cada una de 1,5V de 2000 mAh. Al final, todo el sistema eléctrico estaría encapsulado y protegido del agua, con excepción de la parte de entrada del agua en el tubo para que sea posible hacer las mediciones.

El esquema final expone como estaría estructurado y conectado los componentes eléctricos necesarios (Figura 26) junto al tubo de acrílico transparente realizado para las pruebas anteriores.

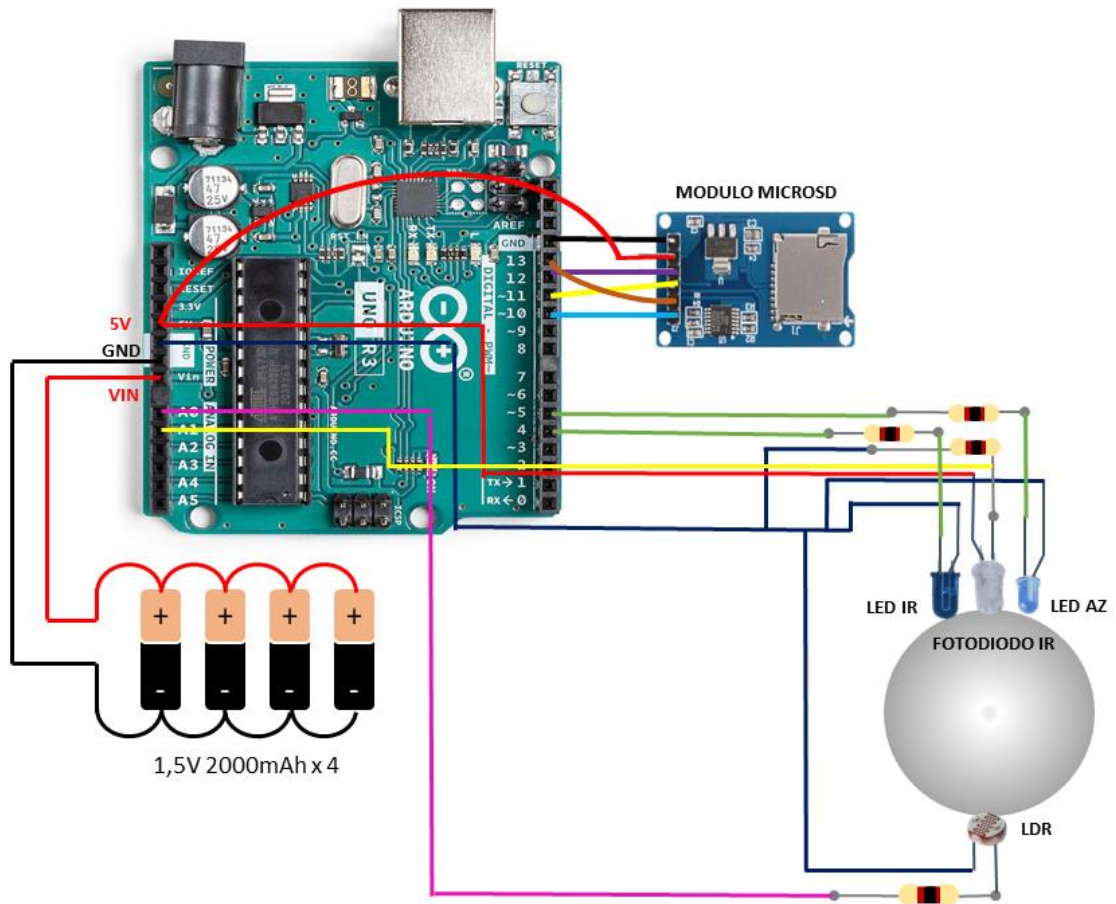


Figura 26 Esquema final propuesto para el prototipo.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIÓN

### a. CUMPLIMIENTO DEL OBJETIVO

Lo propuesto en este trabajo como objetivo general de “proponer un prototipo de sensor óptico utilizando LED, fotodiodo y fotorresistores para detectar saturaciones de oxígeno disuelto *in situ* bajo el agua a través del buceo científico” es alcanzado con los resultados presentados sobre los componentes y la estructura funcional para el montaje, pero con propuestas de trabajos futuros para finalizarlo. Se identificó la longitud de onda detectable del oxígeno disuelto en el agua mediante espectrofotometría a partir de los resultados sacados con el software Power BI. Ha sido montado un sistema compuesto por un LED y un fotodiodo capaz de detectar variaciones de oxígeno en muestras de agua, adaptando el sistema para anular la interferencia de la salinidad del agua de mar. Al final, planteó un modelo de sensor óptico a bajo coste que con trabajos futuros podrá ser capaz de detectar estados de anoxia en el agua.

Algunas dificultades fueron encontradas durante el trabajo. Por ser un gas disuelto en agua, el OD es difícilmente detectable en el espectro de luz visible con tanta precisión, por eso el LED IR fue más capaz de detectar las variaciones de saturación en las muestras. Además, encontrar una forma de eliminar las cantidades de OD con el mínimo de interferencia posible, se ve complicado sin utilizar compuestos químicos o sin introducir materia orgánica para consumirlo. La manera encontrada en este trabajo es introduciendo el gas nitrógeno para expulsar de forma física, el oxígeno contenido en las muestras. Justificando la incapacidad de eliminar el OD a niveles por debajo de 4 %, en estos casos las muestras necesitaban estar más tiempo expuestas al nitrógeno. Aún, con el tiempo propuesto no fue posible continuar los estudios con el fin de montar el prototipo utilizando el Arduino y testarlo encapsulado, bajo el agua, a través del buceo científico.

### b. CONCLUSIONES SOBRE EL PROYECTO

Con el aumento de la necesidad de evaluar y estimar el estado futuro del medio marino, por efectos de los cambios climáticos, para seguimiento ambiental de ecosistemas vulnerables, mantenimiento de infraestructuras costeras y otros; el uso de equipamientos oceanográficos irá tornarse más común y difundido. Las nuevas tecnologías dejarán el mercado más competitivo y la consecuencia será sensores e instrumentos más desarrollados, más baratos y versátiles.

Concluyese a partir del trabajo y estudios acerca del tema, que existe una necesidad de más trabajos y proyectos en el seguimiento del oxígeno disuelto en áreas marinas y costeras. A partir de los resultados encontrados de análisis de absorbancia se concluye que es posible construir un prototipo de sensor óptico de OD utilizando LED azul e infrarrojo. El prototipo con carácter *low cost* saldría aproximadamente 38,63 € para la compra de los componentes necesarios para funcionamiento. No se ha verificado la manera barata y más sencilla de encapsular o crear una caja estanque para que el sensor pueda ser utilizado bajo el agua. Entretanto, la utilización de resinas plásticas o impresión 3D sería una posibilidad. Actualmente, con el uso de máquinas 3D es posible crear objetos en tres dimensiones con un proceso de impresión a partir de la superposición de capas de abajo hacia arriba. Su creciente uso es posible debido al bajo coste en la compra de materiales y máquinas y por su versatilidad en imprimir estructuras diversas.

En el análisis del oxígeno disuelto en el sedimento marino, se emplea métodos comunes de extracción de un testigo o muestra y luego analizan en laboratorio. Aunque existan muchos trabajos y utilidades para este tipo de análisis, se hace necesario emplear otras metodologías para evaluar el estado *in situ* del agua en los sedimentos con fin de estimar el estado de salud. Así, el desarrollo e inversión en sensores ópticos que utilizan LED para estimar niveles de parámetros biológicos y fisicoquímicos será fundamental para la evaluación de manera sencilla y de bajo coste el estado de salud ecológica de ecosistemas marinos y costeros.

### c. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

Futuros trabajos para testes y pruebas sobre la eficiencia del prototipo propuesto son necesarios. Aunque los testes de absorbancia y de resistencia presentan conclusiones de que sea

posible hacer mediciones del oxígeno utilizando los LED azul e infrarrojo, sería necesario construirlo, testarlo con los dos LED encendidos para luego encapsular y probarlo bajo el agua a ver si presenta buenos resultados de medición.

En futuros estudios con el prototipo montado, el buceo científico será clave para transformar la metodología actual de medición de OD en sustratos marinos. Más que medir las saturaciones de OD en el agua, la estructura del prototipo podrá ser adaptada para mediciones en el sedimento marino, en los primeros centímetros los cuales son de gran importancia para el funcionamiento de un ecosistema equilibrado.

## REFERENCIAS

- [1] F. Westall, A. Brack, "The importance of water for life," *Space Science Reviews*, vol. 214, no. 2, pp. 1-23, February 2018.
- [2] E. Sala, et al. "Protecting the global ocean for biodiversity, food and climate," *Nature*, vol. 592, no. 7854, pp. 397-402, March 2021.
- [3] K. F. Wishner, et al. "Ocean deoxygenation and zooplankton: Very small oxygen differences matter," *Science advances*, vol. 4, no. 12, pp. eaau5180, December 2018.
- [4] D. Breitburg, et al. "Declining oxygen in the global ocean and coastal waters," *Science*, vol. 359, no. 6371, January 2018.
- [5] C. N. Sawyer, P. L. Mccarty, and G. F. Parkin, *Chemistry for environmental engineering*. New York: McGraw-Hill, Inc, 1994.
- [6] M. Le Moal, et al. "Eutrophication: a new wine in an old bottle?," *Science of the Total Environment*, vol. 651, pp. 1-11, February 2019.
- [7] M. N. Khan, et al. "Fertilizers and Their Contaminants in Soils, Surface and Groundwater," in *The Encyclopedia of the Anthropocene*, vol. 5, D.A. DellaSala, and M.I. Goldstein, Eds. Oxford: Elsevier, 2018, pp. 225-240.
- [8] "Dinámica del oxígeno disuelto «Global Aquaculture Advocate," *Global Aquaculture Alliance*. <https://www.aquaculturealliance.org/advocate/dinamica-del-oxigeno-disuelto/> (accessed Aug. 13, 2021).
- [9] Y. Li, et al. "The role of freshwater eutrophication in greenhouse gas emissions: A review," *Science of The Total Environment*, pp. 144582, May 2021.
- [10] N. Shaghaghi, et al. "DOxy: Dissolved Oxygen Monitoring," presented at the 2020 IEEE GHTC, Seattle, WA, USA, 29 Oct.-1 Nov. 2020, pp. 1-4.
- [11] R. J. Diaz and R. Rosenberg, "Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems," *Science*, vol. 321, no. 5891, pp. 926–929, Aug. 2008, doi: 10.1126/science.1156401.
- [12] M. Köster, et al. "Microscale investigations of microbial communities in coastal surficial sediments," *Marine Ecology*, vol. 29, no. 1, pp. 89–105, Mar. 2008, doi: 10.1111/j.1439-0485.2007.00219.x.
- [13] "Monitoring Oxygen Dynamics at the Sediment-Water Interface," [www.presens.de](http://www.presens.de). <https://www.presens.de/knowledge/publications/application-note/monitoring-oxygen-dynamics-at-the-sediment-water-interface-625#c549> (accessed Aug. 24, 2021).
- [14] N. P. Revsbech, et al. "Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes1," *Limnology and Oceanography*, vol. 25, no. 3, pp. 403–411, May 1980, doi: 10.4319/lo.1980.25.3.0403.
- [15] J. M. Morrison et al., "The oxygen minimum zone in the Arabian Sea during 1995," *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, vol. 46, no. 8–9, pp. 1903–1931, Aug. 1999, doi: 10.1016/s0967-0645(99)00048-x.
- [16] N. Shaghaghi, et al. "DOxy: Dissolved Oxygen Monitoring," presented at the 2020 IEEE GHTC, Seattle, WA, USA, 29 Oct.-1 Nov. 2020, pp. 1-4.
- [17] Y. Zuo, et al. "Silver Nanoprism Enhanced Colorimetry for Precise Detection of Dissolved Oxygen," *Micromachines*, vol. 11, no. 4, pp. 383, April 2020.

- [18] L.G. Olias, et al. "A soil microbial fuel cell-based biosensor for dissolved oxygen monitoring in water," *Electrochimica Acta*, vol. 362, Pp. 137108, December 2020.
- [19] J. Rocher, et al. "A Low-Cost Sensor for Detecting Illicit Discharge in Sewerage," *Journal of Sensors*, vol. 2021, March 2021.
- [20] T. Brandt, M. Vieweg, G. Laube, R. Schima, T. Goblirsch, J.H. Fleckenstein, and C. Schmidt, "Automated in situ oxygen profiling at aquatic–terrestrial interfaces," *Environmental science & technology*, vol. 51, no. 17, pp. 9970-9978, August 2017.
- [21] J.P. Mandap, et al. "Aquaponics ph level, temperature, and dissolved oxygen monitoring and control system using raspberry pi as network backbone," presented at the TENCON 2018-2018 IEEE Region 10 Conference, Jeju, Korea, 28-31 Oct. 2018, pp. 1381-1386.
- [22] L. Parra, et al. "Design and deployment of a smart system for data gathering in aquaculture tanks using wireless sensor networks," *International Journal of Communication Systems*, vol. 30, no. 16, pp. e3335, May 2017.
- [23] "The Dissolved Oxygen Handbook a practical guide to dissolved oxygen measurements," 2009. [Online]. Available: [https://www.fondriest.com/pdf/ysi\\_do\\_handbook.pdf](https://www.fondriest.com/pdf/ysi_do_handbook.pdf).
- [24] "Product: Profiling Oxygen Microsensor PM-PSt7," [www.presens.de](http://www.presens.de). <https://www.presens.de/products/detail/profiling-oxygen-microsensor-pm-pst7>.
- [25] "Polarographic Dissolved Oxygen Sensors | Process Analytics | Hamilton Company," [www.hamiltoncompany.com](http://www.hamiltoncompany.com). <https://www.hamiltoncompany.com/process-analytics/sensors/dissolved-oxygen/polarographic-dissolved-oxygen-sensors#what-is-a-polarographic-sensor> (accessed Aug. 24, 2021).
- [26] N. P. Revsbech, "In Situ Measurement of Oxygen Profiles of Sediments by use of Oxygen Microelectrodes," *Polarographic Oxygen Sensors*, pp. 265–273, 1983, doi: 10.1007/978-3-642-81863-9\_24.
- [27] R. Howarth et al. "Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems," *Frontiers in Ecology and the Environment*, vol. 9, no. 1, pp. 18–26, Feb. 2011, doi: 10.1890/100008.
- [28] W.M. Kemp et al. "Seasonal depletion of oxygen from bottom waters of Chesapeake Bay: relative roles of benthic and planktonic respiration and physical exchange processes". *Mar Ecol Prog Ser*, vol. 85, pp. 137–152, August 1992.
- [29] Mats Björk, F. Short, E. Mcleod, and Sven Beer, *Managing seagrasses for resilience to climate change*. Gland, Switzerland: Iucn, 2008.
- [30] J. S. Zogorski, National Water-Quality Assessment Program (U.S. and Geological Survey (U.S. The quality of our nation's waters: volatile organic compounds in the nation's ground water and drinking-water supply wells. Reston, Va.: U.S. Dept. Of The Interior, U.S. Geological Survey, 2006.
- [31] E. Posada, et al. "Establecimiento de Índices de Calidad Ambiental de Ríos Con Bases En El Comportamiento del Oxígeno Disuelto y de la Temperatura. Aplicación al Caso del Río Medellín, en el Valle De Aburrá En Colombia," *Dyna*, vol. 80, no. 181, pp. 192–200, Sep. 2013, [Online]. Available: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/38234/42275>.
- [32] J. A. M. García, "El buceo científico en la monitorización de los ecosistemas costeros," Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas, 2018.
- [33] J. N. Heine, "Scientific Diving Techniques, A Practical Guide for the Research Diver," *Oceanography*, vol. 14, no. 1. p. 91, 2001.

- [34] Scientific committee of the confederation mondiale des activites subaquatiques (cmas), Code of practice for scientific diving: Principles for the safe practice of scientific diving in different environments. UNESCO, 1988.
- [35] El Parlamento Europeo y El Consejo de la Unión Europea (22/12/2000), Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. URL: <https://eurlex.europa.eu>.
- [36] J. G. Janzen, H. E. Schulz, A. W. Lamon, "Medidas da concentraçao de oxigenio dissolvido na superficie da água," Art. Téc. Eng. Sanit. Ambient., vol. 13, n. 3, pp. 278-283, Sep. 2008, doi: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522008000300006>.
- [37] Inventable.eu. "Calculadora de resistencias para leds." Inventable.eu. La Electronica simple y clara. <https://www.inventable.eu/paginas/LedResCalculatorSp/LedResCalculatorSp.html> (accesed May. 15, 2021)
- [38] YSI Incorporated. "ProODO Optical Dissolved Oxygen Instrument." YSI a xylem brand. <https://www.ysi.com/proodo> (accesed Jun. 22, 2021).
- [39] H. Ashok, S. Ayyasamy, A. Ashok and V. Arunachalam, "E-business Analytics through ETL and Self-Service Business Intelligence Tool," 2020 Second International Conference on Inventive Research in Computing Applications (ICIRCA), 2020, pp. 747-751, doi: 10.1109/ICIRCA48905.2020.9183336.
- [40] Microsoft. "Power BI Desktop." Microsoft Power BI. <https://powerbi.microsoft.com/en-us/desktop/> (accesed Jun. 21, 2021).
- [41] Microsoft. "Microsoft Excel." Microsoft 365. <https://powerbi.microsoft.com/en-us/desktop/> (accesed Jun. 21, 2021).