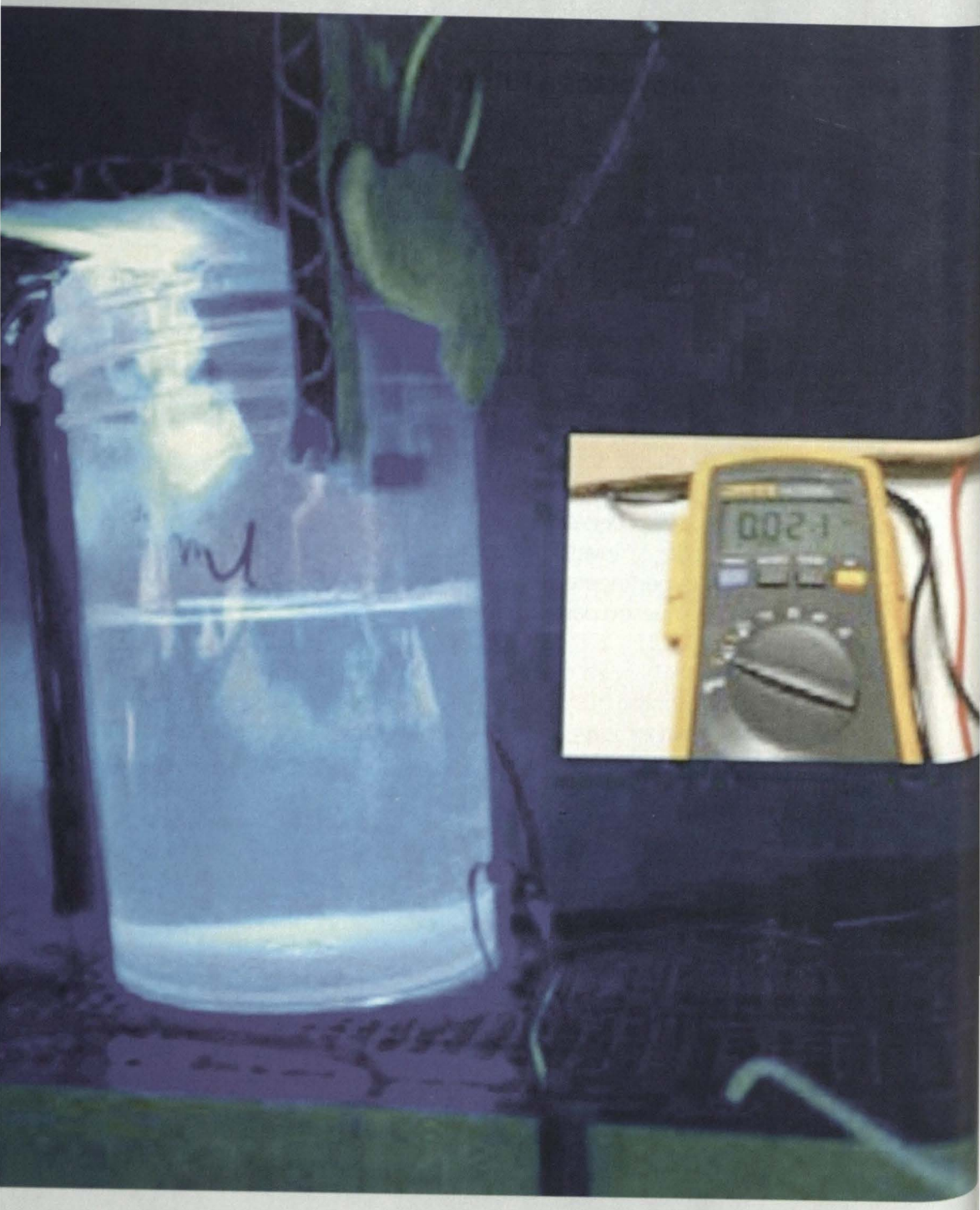


Toma de datos con multímetro

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

Teniente Primero Jonatan Mendoza Alarcón



Egresado de la Escuela Naval del Perú, en enero de 2007 como Alférez de Fragata. Es Calificado en Capitanías y Guardacostas. Ostenta el grado de Magíster en Ecosistemas Marinos y Costeros de la Universidad Politécnica de Valencia, actualmente cursando la maestría en Gestión Publica en la Universidad Cesar Vallejo. Su primera dependencia fue el B.A.P. *Eten*, luego fue oficial alumno en la Escuela de Capitanías y Guardacostas, obtuvo una beca para estudiar el curso de Operaciones Antidrogas en la Escuela de Seguridad Hemisférica en Georgia, Estados Unidos, se desempeño en el B.A.P. *Rio Nepeña*, en la Capitanía de Puerto de Chancay, en el B.A.P. *Zaña*, Sub Jefe de la Base de la primera dotación de la Base de Control Fluvial Ivochote, en el Vraem. El 1 de enero del 2015, es ascendido al grado de Teniente Primero, en enero de 2015 asume el cargo de Primer Ayudante en la Capitanía de Puerto de Salaverry.

RESUMEN

Una de las principales fuentes de recursos económicos en el Perú son las operaciones marítimas, principalmente la pesca. El Gobierno peruano entrega licencias para el uso de áreas acuáticas en diversos propósitos y, por lo tanto, debe monitorizar el medio ambiente acuático para prevenir su contaminación. Los puertos pueden ser contaminados por hidrocarburos debido al constante tránsito de barcos, el transporte de carga, la transferencia de combustible, entre otros motivos. De ocurrir un derrame de hidrocarburos, en circunstancias actuales solo podría ser detectado de forma visual. Hoy en día existen tecnologías capaces de detectar, identificar y estimar la concentración de las sustancias contaminantes en el mar. Es posible también instalar redes de sensores para controlar hidrocarburos. Un sistema que detecte presencia y emita una señal inalámbrica a un puesto de control mejoraría la vigilancia de las autoridades ambientales. Este trabajo desarrolló un sensor detector de hidrocarburos en agua de mar. La investigación fue realizada usando el fenómeno físico de luminiscencia inducida, que, junto con algunas tecnologías actuales y materiales de bajo coste, permitieron confeccionar un prototipo base para su posterior implementación

PALABRAS CLAVE: Sensor, detección de hidrocarburos, contaminacion marina

ABSTRACT

One of the main sources of economic resources in Peru is the maritime operations, mainly fishing. The Peruvian Government grants licenses for the use of aquatic areas for diverse purposes and, hence, must oversee the aquatic environment to prevent its pollution. The harbors can be polluted by hydrocarbons due to the constant traffic of ships, the transportation of cargo, the fuel transfer, among other motifs. If a hydrocarbon spill happens, in present circumstances it could only be detected in a visual way. Currently there are technologies capable of detecting, identifying and calculating the concentration of the polluted substances at sea. It is also possible to install sensor networks to control hydrocarbons. A system that detects presence and emits a wireless signal to a check post would improve the surveillance of the environmental authorities. This work developed a sensor detector of hydrocarbons in sea water. The research was done using the physical phenomenon of induced luminescence that, along with some current technologies and low cost materials, allowed elaborating a basic prototype for its implementation afterwards.

KEYWORDS: Sensor, detection of hydrocarbons, marine pollution.

• Artículo recibido el 9 de abril de 2016, aprobado para su publicación el 18 de abril de 2016.

Introducción

Históricamente, la contaminación marina data de mucho tiempo atrás, cuando los romanos decidieron que las aguas del río Tíber no eran aptas para el consumo humano, porque fueron usadas en la construcción de viviendas y edificaciones[1].

En los últimos años del siglo XIX fueron creados los primeros buques tanque de transporte de querosene para alumbrado público. Durante la Primera Guerra Mundial muchos buques tanque fueron hundidos por los submarinos alemanes, lo que motivó a Estados Unidos a tomar el control de todos los buques tanque y astilleros en su país. Es así que de 1916 a 1921 construyeron 316 barcos, con una capacidad total de 3,2 millones de toneladas. Después de la guerra, el mercado fue inundado por estos barcos. Junto con la transición de buques de vapor a maquinas diésel, la producción en masa de automóviles y el despegue de la construcción de aeronaves, generaron un nuevo impulso en la demanda de hidrocarburos[2].

Posteriormente, en 2004, el comercio marítimo mundial se incrementó, hasta alcanzar 6.700 millones de toneladas transportadas, que representan 4,3% con respecto al año anterior. Ello significa en la actualidad que más del 80% del comercio internacional se realiza a través del transporte marítimo, con una flota mayor a 896 millones de toneladas de peso muerto[3].

El complejo y probablemente el más versátil grupo de químicos transportados en gran magnitud son los compuestos de carbono derivados principalmente de los hidrocarburos o gas. Son extensamente usados en la producción de fibras, caucho sintético y plástico. Los más notables hidrocarburos por su peligrosidad son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), presentes en los aceites cancerígenos, particularmente el benzopireno. Los HAP y sus derivados están asociados con el incremento de incidencias de varios tipos de cáncer en los seres humanos, por lo que se requiere un monitoreo biológico a la exposición de estos compuestos[4].

1. GUNATILAKA, Amara; MOSCETTA, Pompeo; SANFILIPPO, Luca. Recent advancements in water quality monitoring - The use of miniaturized sensors and novel analytical measuring techniques for in-situ and on-line real time measurements. 2007. [Consulta: 10 de agosto de 2016]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/268212029_Recent_Advancements_in_Water_Quality_Monitoring_-_the_use_of_miniaturized_sensors_and_novel_analytical_measuring_techniques_for_in-situ_and_on-line_real_time_measurements
2. BREY, Manuel. Estudio medioambiental según el protocolo MARPOL 73/78 de un buque petrolero de 140.000 toneladas de peso muerto (TPM) con segregación de productos. 2010. En: Proyecto fin de carrera Ingeniería Técnica Naval, Universidad de Cádiz.
3. GONZÁLEZ, Fernando. Nuevas tendencias en el transporte marítimo. 2008. En: *Revista Gallega de Economía*. Vol. 17, nro. 1.
4. MASTANDREA, Carlos; CHICHIZOLA, Carlos; LUDUEÑA, Beatriz; SÁNCHEZ, Héctor; ÁLVAREZ, Horacio; GUTIÉRREZ, Andrea. Exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos, riesgos para la salud y marcadores biológicos. 2005. En: *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*. Vol. 39, nro. 1, pp. 27-36.



Figura 1. Control ambiental visual en la bahía de Chancay (Perú). Col. autor.

En 1967, el Torrey Canyon encalló mientras entraba en el canal inglés y derramó toda su carga de 120.000 toneladas de petróleo crudo en el mar. Ocasionó así el más grande incidente de contaminación de la historia. Después de este suceso se originaron interrogativas acerca de las medidas para prevenir la contaminación por hidrocarburos provenientes de barcos, lo que provocó una serie de eventos que culminaron con la adopción del convenio Marine Pollution (Marpol), publicado en 1973 por la Organización Marítima Internacional (OMI)[5]. El transporte de aceites no es la única forma de contaminación; también lo es el aumento de la flota pesquera, el desarrollo constante de embarcaciones y el incremento de náutica recreativa. Son potenciales fuentes de contaminación especialmente en áreas designadas para fines específicos, como puertos, fondeaderos, áreas de reabastecimiento de combustible, plataformas de extracción, terminales multiboyas, marinas, entre otras. La creación y el desarrollo de un sensor capaz de detectar la presencia de hidrocarburos en el agua de mar podría mejorar la capacidad de control y resultar un alivio a la carga de trabajo de las autoridades ambientales (figura 1).

5. NANDA, Ved. The Torrey Canyon disaster: some legal aspects. 1967. En: *44 Denver Law Journal*. pp. 400-425.

Trabajos relacionados

Actualmente existen diferentes tecnologías para detectar la presencia y estimación de la concentración de hidrocarburos. A fin de seleccionar una tecnología que sirva de modelo aplicable a los objetivos planteados, se investigaron los siguientes tipos de sensor:

Sensor óptico de contaminación marina, usando una capa de filtro de resonancia en modo guiado: este diseño trabaja en la región violeta del espectro visible. La sensibilidad espectral y angular del sensor para los modos de polarización eléctrico transversal (ET) y transversal magnético (TM) se estimaron y compararon para varias regiones en el espectro violeta. Una respuesta espectral caracterizada con un ancho de banda estrecho y baja reflexión en las bandas laterales fue realizada para llevar a cabo una búsqueda de parámetros extensa y optima. Se obtuvo una óptima sensibilidad angular del sensor, con un filtro de espesor de 100 nm en el TM modo polarizado[6].

Sensor de impresión molecular para detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el agua: la impresión molecular de poliuretanos está presente como recubrimientos sensitivos para la detección de HAP en el agua[7]. Este sensor de capas se combinó con fluorescencia y transductores de sensibilidad de masa, impresión basada en las interacciones de Van der Waals (atracción, repulsión entre moléculas o entre partes de la misma molécula), que permiten detectar estos analitos incluso sin una pronunciada funcionalidad. La geometría de la impresión molecular determina la selectividad del sensor de capa en diferentes medidas de plantilla molecular de antraceno. La selectividad es afinada según los distintos analitos[8].

Dispersión Raman para detección de HAP: este sistema fue aplicado por primera vez en condiciones reales para detección de HAP como marcadores de petróleo en el Gdansk, en el mar Báltico. La detección de bajas concentraciones de HAP, comúnmente encontradas en las aguas de la costa báltica, requirió promover la investigación y el desarrollo para obtener mejor sensibilidad del sensor. Sin embargo, las elevadas características analíticas del sensor también

6. SADER, Edward y SAYYED-AHMAD, Abdallah. A design of an optical water pollution sensor using a single-layer guided-mode resonance filter. 2013. En: *Photonic Sensors*. Vol. 3, nro. 3, pp. 224-230.
7. DICKERT, Franz y TORTSCHANOFF, Matthias. Molecularly imprinted sensor layers for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. 1999. En: *Analytical Chemistry*. Vol. 71, nro. 20, pp. 4559-4563.
8. BABICK, Frank; SCHIEßL, Karin; STINTZ, Michael. Van-der-Waals interaction between two fractal aggregates. 2011. En: *Advanced Powder Technology*. Vol. 22, nro. 2, pp. 220-225.

permiten la detección de otras especies químicas que requieren el desarrollo de una biblioteca para interpretaciones Raman in situ[9].

Sensibilidad lumínica aplicada a la detección de hidrocarburos en aguas interiores: para determinar el impacto de diferentes fuentes de luz UV en la detección de HAP en aguas interiores fueron realizadas pruebas con tres fuentes de luz: bombilla UV de 365 nm, diodo láser de 405 nm y UV led de 365 nm, aplicadas a muestras con distintos tipos de hidrocarburos como diésel, gasolina y lubricante de motor. La reacción a la exposición fue detectada por un espectrómetro y transmitida por fibra óptica hacia un procesador de datos. Los resultados indican que la excitación determina la señal de salida detectada por un espectrómetro de 2.048 píxeles con un rango de filtro de 200 a 1.400 nm[10].

Descripción del sistema

Se seleccionó el fenómeno físico de fluorescencia inducida debido a que los componentes electrónicos pueden ser fácilmente adquiridos en el mercado local y son de bajo coste, en contraste con los sistemas detectores actuales, extremadamente costosos, diseñados para emplearse en aguas marinas y en largas distancias. Para entender el fenómeno físico debemos comprender que la fotoluminiscencia ocurre cuando una sustancia es excitada por radiación electromagnética, pasando a un estado electrónico "excitado". La absorción de energía puede ser disipada en dos formas distintas (1), en forma de calor a través de colisiones entre átomos vecinos o moléculas, tal como ocurre en la absorción espectrofotométrica.

$$X + hv \Rightarrow X^* \Rightarrow X + calor \quad (1)$$

La segunda forma (2) consiste en que una parte de la energía absorbida se pierde como calor y el resto es emitido como radiación electromagnética, en una diferente longitud de onda que la fuente.

9. PFANNKUCHE, Jens; LUBECKI, Ludwik; SCHMIDT, Heinar; KOWALEWSKA, Grazyna; KRONFELDT, Heinz-Detlef. The use of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for detection of PAHs in the Gulf of Gdansk (Baltic Sea). 2012. En: *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 64, pp. 614-626.
10. ARQUES, José; GONZALES POSADAS, Vicente; JIMÉNEZ, José Luis; GUTIÉRREZ, Julio; OROBIO, Ángel. Fluoro-sensing applied to detection and identification of hydrocarbons in inland waters (Study of the impact of different UV light sources). 2013. [Consulta: 10 de julio de 2014]. Disponible en: http://ieeexplore.ieee.org/xpl/abstractSimilar.jsp? arnumber=6548735&tag=1

$$X + hv \Rightarrow X^* \Rightarrow X + calor + hv' \quad (2)$$

Basándonos en la teoría, el primer paso fue montar en una tabla de pruebas electrónicas una fuente de luz que emita una longitud de onda determinada a un recipiente que contenga la muestra. La distancia entre la luz y la muestra fue de 1 cm. De acuerdo con el fenómeno físico (2), la muestra recibirá determinada hv, por lo que liberara calor más hv', que deberá ser detectado por un espectrómetro. Con el fin de reducir los costos, se implementó un espectrómetro casero, compuesto por un fotodiodo detector s186P, capaz de trabajar en alta velocidad y lograr buena sensibilidad para longitudes de onda mayores o iguales a 900 nm y especial para el infrarrojo cercano. Fue posicionado en paralelo a la muestra, a una distancia de 1 cm. Las distancias y los ángulos fueron determinados luego de realizar pruebas preliminares. El sistema es alimentado por 5v y las medidas fueron tomadas en la resistencia RL, que se encuentra a continuación del fotodiodo, según se puede ver en la figura 2.

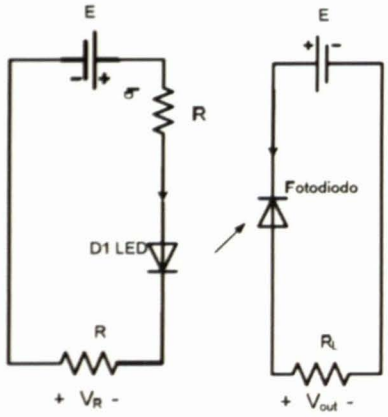


Figura 2. Composición electrónica del sistema.

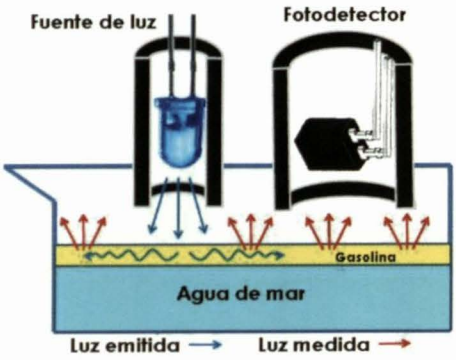


Figura 3. Principio de operación del sensor.

Era importante evitar que la fuente de luz incida indirectamente sobre el fotodiodo, por lo que se montaron capas que separaran la emisión electromagnética entre la fuente y el fotodiodo, como indica la figura 3.

Las muestras fueron de 30 ml por recipiente, que contenían agua de mar en concentraciones de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ml de gasolina de 97 oct. Para producir el efecto de fluorescencia es necesario que la sustancia a ser detectada emita una

longitud de onda mayor que la fuente de luz empleada, que por lo general funciona en el espectro ultravioleta[11].

La fuente principal fue una bombilla de luz blanca de 5 mm con intensidad de corriente de 20 mA. Con la finalidad de realizar pruebas con diferentes longitudes de onda se probaron varias fuentes de luz, que emitieron con diferentes colores del espectro electromagnético entre 390 y 800 nm, representados por los colores violeta, azul, verde, naranja y rojo.

Las señales fueron tomadas con un multímetro (voltios). El área fue oscurecida para no alterar la señal con factores externos, como luz natural o artificial, como se ve en la figura 4.

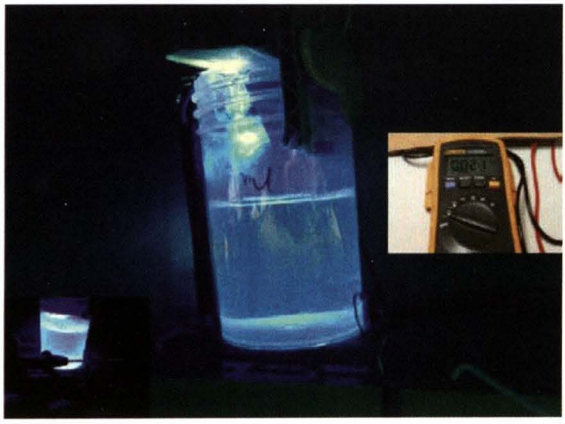


Figura 4. Toma de datos con multímetro.

Resultados

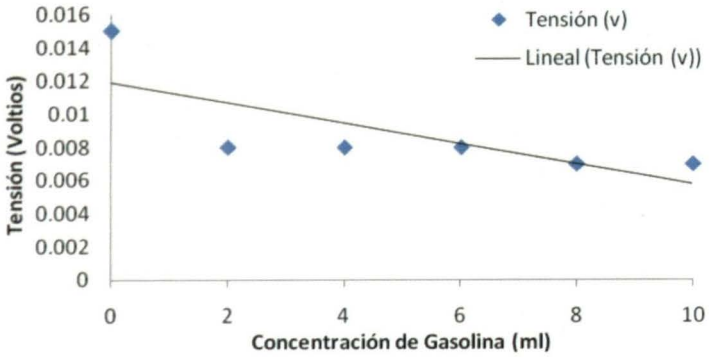
Se emitió a cada muestra con las seis diferentes fuentes de luz y se mantuvo la misma escala en las gráficas, con el fin de comparar resultados. En este estudio consideramos prioritaria la detección de la sustancia. A partir de los resultados, se puede obtener información que permite reconocer la mejor longitud de onda para una posterior investigación y desarrollo de un prototipo capaz de detectar, identificar e incluso indicar concentraciones. Por otro lado, permite discriminar los materiales más adecuados y de bajo coste que pueden

11. ARQUES, José et al., op. cit.

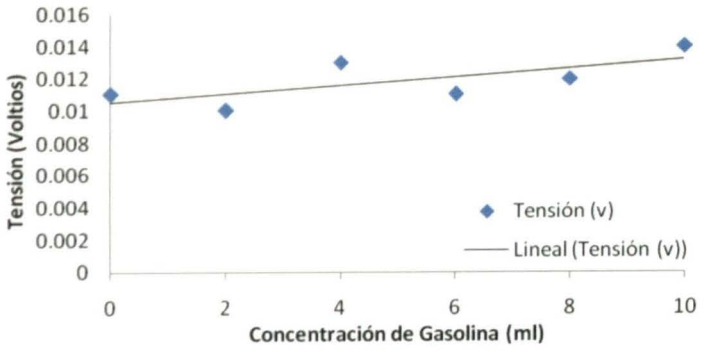
ser considerados en el proyecto. Los resultados señalan que la frecuencia de excitación determina la señal en el multímetro.

La respuesta con el color violeta 390-430 nm, naranja 590-640 nm y blanco permiten observar un cambio diferenciando entre la señal de la muestra que no contiene gasolina y el resto, que sí posee combustible a diferentes concentraciones.

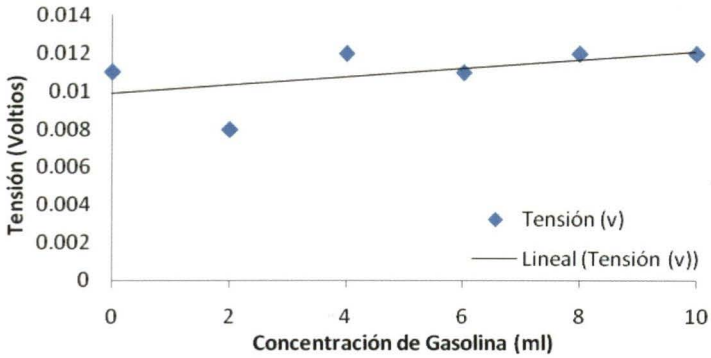
Algunas imprecisiones podrían deberse a la variación de la tensión de corriente de la fuente de luz, que en algunos casos oscilaba entre 4,9 y 5,1 voltios. Las características técnicas del fotodiodo indican que puede ser excitado por



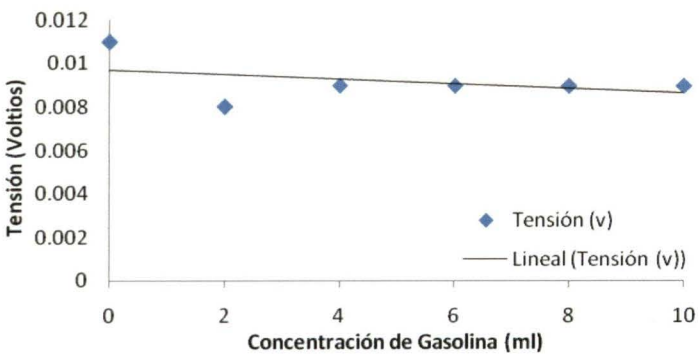
Gráfica 1. Tensión a la emisión violeta (390-430 nm) .



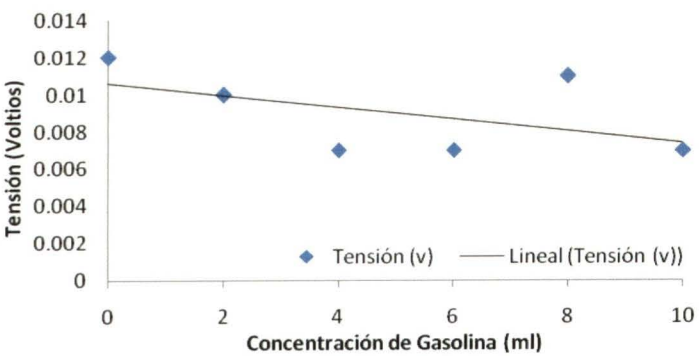
Gráfica 2. Tensión a la emisión azul (460-480 nm) .



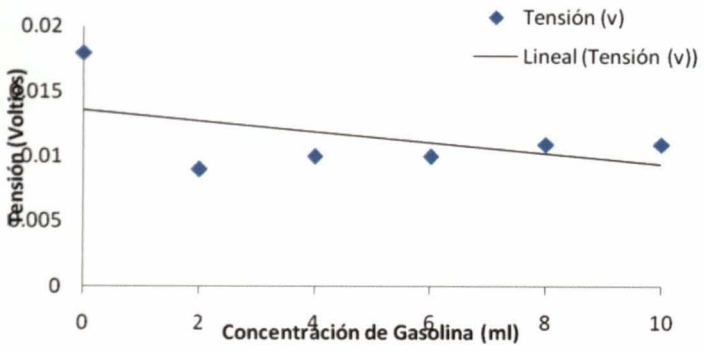
Gráfica 3. Tensión a la emisión verde (490-530 nm).



Gráfica 4. Tensión a la emisión naranja (590-640 nm) .



Gráfica 5. Tensión a la emisión roja (650-800 nm).



Gráfica 6. Tensión a la emisión blanca.



Grafica 7. Valores promedio de voltaje de salida en los mejores casos.

longitudes de onda menores a corta distancia, pero su carcasa y filtros podrían restar sensibilidad para longitudes de onda por debajo de 800 nm.

Conclusiones

Es posible detectar la presencia o ausencia de gasolina con una apropiada gestión de materiales, como por ejemplo bombillas capaces de emitir a longitudes de onda deseadas y fotodiodos diseñados para reconocer longitudes de onda específicas.

Las capas de hidrocarburo presentes en las muestras eran significativamente distintas entre cada recipiente. De todas formas, las gráficas no presentan alguna tendencia que permita determinar variación entre las concentraciones, únicamente presencia y ausencia en los casos ya descritos anteriormente.
Los valores de datos de voltaje obtenidos fueron pequeños. Para futuras pruebas se podría considerar la instalación de un amplificador de señal que incremente las diferencias entre las respuestas.

Bibliografía

- ARQUES, José; GONZÁLEZ POSADA, Vicente; JIMÉNEZ, José Luis; GUTIÉRREZ, Julio; OROBIO, Ángel. Fluorosensing applied to detection and identification of hydrocarbons in inland waters (Study of the impact of different UV light sources). 2013. [Consulta: 10 de julio de 2014]. Disponible en: http://ieeexplore.ieee.org/xpl/abstractSimilar.jsp? arnumber=6548735&tag=1BABICK, Frank; SCHIEßL, Karin; STINTZ, Michael. Van-der-Waals interaction between two fractal aggregates. 2011. En: *Advanced Powder Technology.* Vol. 22, nro. 2, pp. 220-225.
- BREY, Manuel. Estudio medioambiental según el protocolo MARPOL 73/78 de un buque petrolero de 140.000 toneladas de peso muerto (TPM) con segregación de productos. 2010. En: Proyecto fin de carrera Ingeniería Técnica Naval, Universidad de Cádiz.
- DICKERT, Franz y TORTSCHANOFF, Matthias. Molecularly imprinted sensor layers for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. 1999. En: *Analytical Chemistry.* Vol. 71, nro. 20, pp. 4559-4563.
- GONZÁLEZ, Fernando. Nuevas tendencias en el transporte marítimo. 2008. En: *Revista Gallega de Economía.* Vol. 17, nro. 1.
- GUNATILAKA, Amara; MOSCETTA, Pompeo; SANFILIPPO, Luca. Recent advancements in water quality monitoring - The use of miniaturized sensors and novel analytical measuring techniques for in-situ and on-line real time measurements. 2007. [Consulta: 10 de agosto de 2016]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/268212029_Recent_Advancements_in_Water_Quality_Monitoring_-_the_use_of_miniaturized_sensors_and_novel_analytical_measuring_techniques_for_in-situ_and_on-line_real_time_measurements
- MASTANDREA, Carlos; CHICHIZOLA, Carlos; LUDUEÑA, Beatriz; SÁNCHEZ, Héctor; ÁLVAREZ, Horacio; GUTIÉRREZ, Andrea. Exposición a hidrocarburos aromáticos policíclicos, riesgos para la salud y marcadores biológicos. 2005. En: *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana.* Vol. 39, nro. 1, pp. 27-36.
- NANDA, Ved. The Torrey Canyon disaster: some legal aspects. 1967. En: *44 Denver Law Journal.* pp. 400-425.
- PFANNKUCHE, Jens; LUBECKI, Ludwik; SCHMIDT, Heinar; KOWALEWSKA, Grazyna; KRONFELDT, Heinz-Detlef. The use of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for detection of PAHs in the Gulf of Gdansk (Baltic Sea). 2012. En: *Marine Pollution Bulletin.* Vol. 64, pp. 614-626.
- SADER, Edward y SAYYED-AHMAD, Abdallah. A design of an optical water pollution sensor using a single-layer guided-mode resonance filter. 2013. En: *Photonic Sensors.* Vol. 3, nro. 3, pp. 224-230.