



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

**INSTITUTO UNIVERSITARIO DE SISTEMAS INTELIGENTES
Y APLICACIONES NUMERICAS EN INGENIERÍA**

**CONTRIBUCIONES A LA VALIDACIÓN,
VERIFICACIÓN Y CALIBRACIÓN DE
INSTRUMENTACIÓN PARA LA
OCEANOGRAFÍA**

**Carolina Llerandi García
Mayo del 2015**



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
Instituto Universitario de Sistemas Inteligentes
y Aplicaciones Numéricas en Ingeniería

EDUARDO RODRÍGUEZ BARRERA, SECRETARIO DEL INSTITUTO
UNIVERSITARIO DE SISTEMAS INTELIGENTES Y APLICACIONES
NUMÉRICAS EN INGENIERÍA (SIANI) DE LA UNIVERSIDAD DE LAS
PALMAS DE GRAN CANARIA,

CERTIFICA

Que el Consejo de Doctores del Instituto Universitario de Sistemas Inteligentes y Aplicaciones Numéricas en Ingeniería (SIANI), en su sesión de fecha 7 de mayo de 2015, tomó el acuerdo de dar el consentimiento para la tramitación de la Tesis Doctoral titulada "Contribuciones a la validación, verificación y calibración de instrumentación para la oximografía", presentada por el doctorando D^a. Carolina Llerandi García, dirigida por el Dr. D. Blas José Galván González y el Dr. D. Octavio Illiás González, a la vista de la idoneidad y calidad de su contenido, interés y relevancia del tema.

Para que así conste, y a los efectos oportunos se expide el correspondiente certificado a las Palmas de Gran Canaria, a 15 de mayo de 2015.





UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE SISTEMAS INTELIGENTES
Y APLICACIONES NUMÉRICAS EN INGENIERÍA

PROGRAMA DE DOCTORADO: SISTEMAS INTELIGENTES
Y APLICACIONES NUMÉRICAS EN INGENIERÍA

TESIS DOCTORAL

**CONTRIBUCIONES A LA VALIDACIÓN, VERIFICACIÓN Y
CALIBRACIÓN DE INSTRUMENTACIÓN PARA LA OCEANOGRAFÍA**

Tesis Doctoral presentada por D/D^a Carolina Llerandi García

Dirigida por el Dr/a. D/D^a. Blas José Galván González

Codirigida por el Dr/a. D/D^a. Octavio Llinás González

El/la Director/a,

(firma)

El/la Codirector/a

(firma)

El/la Doctorando/a,

(firma)

Las Palmas de Gran Canaria, mayo de 2015

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a mis dos tutores, D. Blás José Galván González y D. Octavio Llinás González, Doctores y Profesores de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y co-directores de esta tesis, por sus aportaciones y por permitirme tener acceso a los medios del Instituto Canario de Ciencias Marinas (ICCM), de la Plataforma Oceánica de Canarias (PLOCAN) y del Instituto Universitario de Sistemas Inteligentes y Aplicaciones Numéricas en Ingeniería (SIANI).

También quiero dar las gracias al Catedrático y Profesor de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, D. José Miguel Doña Rodríguez, tutor de mi Suficiencia Investigadora, presentada en el 2011.

A mis compañeros y amigos de ICCM (en especial a Rayco Morán y Eulogia Peña) y de PLOCAN (a todos “mis niños”) porque sin vosotros y vuestra ayuda este día no hubiera nunca llegado.

También quiero agradecer a Michael Schneider (Capitán del buque alemán Meteor) y Götz Ruhland (Geólogo Marino en la Universidad de Bremen), por la paciencia que tuvieron conmigo en las primeras campañas, por enseñarme detalles de la vida a bordo y por hacer que me sintiera una más del equipo. Son ejemplos de profesionalidad, disciplina y compañerismo.

A Aketza, apoyo incondicional desde hace más de veinte años y con el que he vivido infinidad de experiencias profesionales y personales, tanto en los estudios como en ICCM o en PLOCAN. Gracias por siempre estar ahí, por hacer que no abandonara, por esas discusiones enriquecedoras pero lo más importante por confiar siempre en mí y mostrarme otra forma de ver la vida. Eskerrik asko.

A mi pareja, a quien le ha tocado sufrir el año más duro de mi profesión y pese a ello, nunca perdió la calma, la sonrisa y la ilusión. Me enseñó a organizarme con sus “listas”, a vivir intensamente cada minuto del día, a luchar por conseguir mis objetivos y plantearme nuevos retos. Gracias por tu apoyo y por creer en mí.

Y por último y por ello no menos importante a toda mi familia, en especial a mi padre, espero os sintáis tan orgullosos de mí, como lo estoy yo de cada uno de vosotros.

INDICE DE CONTENIDO

Índice de contenido.....	i
Índice de Tablas y Figuras.....	iv
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Motivación e hipótesis.....	1
1.2. Estructura de la tesis.....	2
1.3. Publicaciones, presentaciones a congresos y seminarios.....	4
1.4. Actividad profesional como técnico en proyectos en el ámbito marino marítimo que avalan la experiencia adquirida para la defensa de las aproximaciones planteadas.....	9
1.5 Recopilación de Campañas Oceanográficas realizadas.....	13
Capítulo 2. Calibración y validación de instrumentación para oceanografía.....	17
2.1. Introducción.....	17
2.1.1. Datos clave de la oceanografía del siglo XIX a nuestros días.....	18
2.2. Instrumentación.....	19
2.2.1. Instrumentación tradicional.....	20
2.2.2. Instrumentación Operacional.....	21
2.3. Métodos de calibración, validación y verificación.....	26
2.3.1. Conceptos.....	26
2.3.2. Calibración.....	27
2.3.3. Validación del método.....	30
2.3.4. Verificación del equipo y del método.....	31
2.4. Metodologías de análisis de la instrumentación de laboratorio.....	31
2.4.1 Determinación de la clorofila-a.....	31
2.4.2. Determinación de oxígeno.....	32
2.4.3. Determinación de nutrientes.....	33
Capítulo 3. Instrumentación tradicional y operacional: material y método.....	35
3.1. Introducción.....	35
3.2. Instrumentación tradicional: métodos.....	36
3.2.1. Parámetros analizados.....	36
3.2.2. Metodología de análisis.....	37
3.2.3. Resultados.....	42
3.2.4. Protocolo de actividades en un laboratorio. Gestión de los equipos de medida.....	46

Índices

3.3. Instrumentación operacional (in situ).....	47
3.3.1. Revisión de las técnicas y de la sensórica disponible.....	48
3.3.2. Sensor seleccionado y metodologías de análisis.....	53
3.3.3. Verificación.....	54
3.3.4. Ejemplos.....	56
3.3.5. Requisitos técnicos y científicos de los sensores marinos a nivel general.....	58
Capítulo 4. Aportación a la Instrumentación Operacional: sistema para la detección de hidrocarburos.....	61
4.1. Boya SeaMon-HC.....	61
4.1.1. Requisitos funcionales.....	62
4.1.2. Prototipo desarrollado.....	62
4.1.2.1. Sistema electrónico.....	63
4.1.2.2. Sistema de adquisición de datos.....	65
4.1.2.3. Comunicación.....	66
4.1.2.4. Módulo de flotabilidad.....	67
4.1.2.5. Sensórica.....	68
4.1.2.6. Integración.....	70
4.1.3. Resultados.....	70
4.1.3.1. Laboratorio.....	71
4.1.3.2. FONDEO en el mar.....	75
4.1.4. Propuesta de mejoras al dispositivo: acoplamiento de un segundo sensor.....	76
4.1.4.1. Análisis previos.....	76
4.1.4.2. Curva de calibrado.....	78
4.1.4.3. Procesado de datos.....	79
4.1.4.4. Resultados con muestras reales.....	80
4.2. Alerta de fugas no intencionadas en el interior y exterior de un buque.....	81
4.2.1. Prototipo en pruebas.....	81
4.2.1.1. Sistema electrónico y de comunicaciones.....	81
4.2.1.2. Ubicación, manejo y puesta en marcha.....	82
4.2.1.3. Mantenimiento y chequeo periódico.....	82

Índices

4.2.2. Resultados.....	83
Capítulo 5. Discusión de resultados.....	87
5.1. Operaciones sobre datos obtenidos desde buques instrumentados: calibración sobre perfiles convencionales y series temporales.....	87
5.1.1. BLOOMS 2008.....	88
5.1.1.1 Definición del tipo de campaña oceanográfica (condiciones de las aguas, duración de la campaña, objetivos.....)	88
5.1.1.2. Selección de sensores adecuados según parámetros a determinar. Ajustes y calibración.....	90
5.1.1.3. Defensa de la primera aproximación (desde el punto de vista científico y técnico).....	91
5.1.1.4. Otras campañas.....	95
5.1.2. P302, Campaña en el Mar de Irminger (CIS).....	96
5.1.2.1. Definición del tipo de campaña oceanográfica (condiciones de las aguas, duración de la campaña, objetivos,...etc.).....	97
5.1.2.2. Selección de sensores adecuados según parámetros a determinar. Ajustes y calibración.....	97
5.1.2.3. Defensa de la primera aproximación (desde el punto de vista científico y técnico).....	98
5.1.3. Presentaciones técnicas y científicas.....	105
5.2. Sistema desarrollado: monitorización desde plataformas autónomas desatendidas, buques u otro escenario sensible.....	108
5.2.1. Viabilidad económica del sistema.....	110
5.2.2. Ventajas del uso del polimérico.....	111
5.2.1.1. Ensayos en tiempo real, pruebas de envejecimiento y biodeposición.....	111
5.2.2.2. Comparativa con el sensor óptico seleccionado.....	113
5.2.2.3. Presentaciones técnicas y científicas.....	114
Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras abiertas.....	115
6.1. Resumen.....	115
6.2. Conclusiones.....	116
6.3. Trabajo por realizar.....	117

Índices

Anexos	119
Anexo I: Cyclops-7 para la determinación de la clorofila-a	119
Anexo II: Cyclops-7 para la determinación de hidrocarburos	121
Anexo III: Optode modelo 3835 para la determinación del oxígeno disuelto	125
Anexo IV: NAS-3X para la determinación de nutrientes	129
Anexo V: Plataformas Tecnológicas	131
Bibliografía	137
1. Sensores.....	137
2. Hidrocarburos.....	140
3. Calidad.....	143

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Ejemplos de episodios o procesos oceánicos y sus implicaciones.....	17
Tabla 2: Medidas de patrones, media, desviación y cálculo de concentración real de clorofila-a.....	42
Tabla 3: Medidas de las muestras de la campaña P368 (estación 2), media, desviación y cálculo de la concentración real de clorofila-a.....	43
Tabla 4: Resultados de la calibración de canal de NO ₃ con el analizador de nutrientes, altura de pico respecto de la línea base y corrección automática de la altura.....	44
Tabla 5: Sensores comerciales más usados para la determinación del oxígeno disuelto en agua.....	49
Tabla 6: Búsqueda y recopilación de los sensores de nutrientes comerciales más usados.....	51
Tabla 7: Sensores comerciales más usados en la determinación de la clorofila-a.....	52
Tabla 8: Fichero de visualización de los datos obtenidos por la boya.....	66
Tabla 9: Comparativa del sistema en los dos escenarios propuesto.....	81
Tabla 10: Comparativa del sistema en los dos escenarios propuestos.....	82
Tabla 11: Resultados de sensor los primeros días del experimento.....	83
Tabla 12: Resultados de la monitorización de 5 puntos de control del buque.....	84
Tabla 13: Resultados de la primera estación realizada en cada campaña.....	96
Tabla 14: Comparativa entre ambos sensores.....	113
Tabla 15: Medidas tomadas con ambas técnicas (sensor y metrohm).....	129

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Ejemplos de instrumentación operacional: (a) en mar abierto y (b) en costa.....	22
Figura 2.- Modelo numérico modelo Hirlam-AEMET 0.16º.....	23
Figura 3	
(a) Predicción de temperatura para el día 19-05-2014, a las 15h.....	24
(b) Predicción de temperatura para el día 20-05-2014, a las 00h.....	24
(c) Predicción de temperatura para el día 21-05-2014, a las 12h.....	24
Figura 4.- Imagen del AEMET de predicción meteorológica para Canarias.....	25
Figura 5	
(a) Ejemplo de recta de calibración del fluorómetro Turner 10AU-000.....	43
(b) Ejemplo de un perfil vertical de oxígeno. Campaña P368, estación2.....	43
Figura 6	
(a) Ejemplo de recta de calibración obtenida con el autoanalizador de nutrientes (skalar San Plus).....	44
(b) Reproducibilidad del canal de nitratos, obtenida para varias medidas de la misma muestra.....	45
(c) Perfil vertical de nitratos (muestras reales). Campaña Poseidon 368.....	45
Figura 7.- Perfil vertical de oxígeno (muestras reales). Campaña Poseidon 360, E802.....	45
Figura 8.- Monitorización de aguas de Taliarte con el sensor de clorofila elegido.....	56
Figura 9.- Monitorización de aguas de Taliarte con el sensor de oxígeno elegido.....	57
Figura 10	
(a): monitorización de nitrato en CIS y comparación de la serie temporal con muestras discretas.....	57
(b) Datos in situ obtenidos para presiones de 30 y 40 decibares.....	57
Figura 11	
(a) Primera versión de la boya SeaMon-HC.....	62
(b) Version actual de la boya SeaMon_HC.....	62
Figura 12	
(a) Diagrama de bloques funcionales.....	64
(b) Diagrama de Bloques funcionales.....	65
Figura 13.- Imagen del dispositivo de comunicación.....	66

Índices

Figura 14	
(a) Imagen del cuerpo cilíndrico de flotación.....	67
(b) Imagen de la estructura central de la boya.....	68
(c) Despiece general de la boya.....	68
Figura 15.- Sensor de temperatura pT-100.....	69
Figura 16.- Sensor de radiación solar.....	69
Figura 17.- Sensor de hidrocarburos.....	69
Figura 18	
(a) Imagen de una boya actual en el taller.....	70
(b).- Imagen de la boya fondeada.....	70
Figura 19.- Caracterización del sensor: tipos de riesgos a esperar.....	72
Figura 20.- Respuestas del sensor polimérico al entrar en contacto con la gasolina a distintas concentraciones.	
(a) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto (agua sin hidrocarburos).....	72
(b) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 5ml de gasolina.....	72
(c) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 25 ml de gasolina.....	72
Figura 21.- Respuestas del sensor polimérico al entrar en contacto con gasoil a distintas concentraciones	
(a) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto (agua sin hidrocarburos).....	73
(b) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 5ml de gasoil.....	73
(c) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 25 ml de gasoil.....	73
Figura 22.- Respuestas del sensor polimérico al entrar en contacto con sentina a distintas concentraciones.	
(a) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto (agua sin hidrocarburos).....	73
(b) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 5ml de sentina.....	73
(c) 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 25 ml de sentina.....	73
Figura 23.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con un % de gasolina disuelta en gasoil.....	74
Figura 24.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con capa de crudo diluido en agua de mar.....	74
Figura 25.- Respuesta del sensor polimérico a la presencia de aceite pesado en función del espesor de capa.....	74

Índices

Figura 26.-Monitorización in-situ de aguas de Taliarte con el sensor polimérico	
(a) Respuesta continua debido a la presencia de HC, indicativa de la necesidad de un cambio de sensor.....	75
(b) Respuesta a saltos, indicativa de la heterogeneidad de las aguas y de la saturación progresiva del sensor.....	75
Figura 27.- Representación de muestras reales para su cuantificación.....	80
Figura 28.- Calibración del sensor cyclops-C.....	80
Figura 29.- Plano interior del Buque Oceanográfico Profesor Ignacio Lozano.....	83
Figura 30.- Área de muestreo de Sur-América, con las estaciones representadas y agrupadas por transectos.....	89
Figura 31.- Distribución vertical de los parámetros medidos con el CTD.....	91
Figura 32	
(a) Variación del oxígeno disuelto en la vertical.....	93
(b) Dispersión lineal de los datos de oxígeno.....	93
Figura 33	
(a) Oxígeno: datos de CTD corregido respecto a datos brutos de sensor de oxígeno y datos discretos.....	94
(b) Oxígeno: datos corregidos de CTD y datos de muestras discretas.....	94
Figura 34	
(a) Variación de la clorofila-a en la vertical.....	94
(b) Dispersión lineal de los datos de clorofila-a.....	94
Figura 35	
(a) Clorofila: datos de CTD corregido respecto a datos brutos del sensor y los datos discretos.....	95
(b) Clorofila: datos corregidos de CTD y datos de muestras discretas.....	95
Figura 36.- localización geográfica de la estación CIS.....	96
Figura 37.- Señales del colorímetro para el blanco y el reactivo obtenidos de dos patrones (standard) analizados a bordo para la calibración durante el fondeo CIS2	
(a) valores sin corregir.....	98
(b) después de la corrección.....	98
Figura 38	
(a) Curva característica obtenida previa al fondeo de nitrato y nitrito.....	99
(b) Absorbancia de los patrones (previo al fondeo y posterior al mismo).....	99

Índices

Figura 39.- Correlación entre los valores de las concentraciones inicial (patrones) y sus correspondientes absorbancias durante el periodo de fondeo.....	100
Figura 40	
(a) Blanco de los patrones y muestras para el periodo de fondeo CIS2.....	100
(b) Diferencias entre los patrones y las muestras durante el fondeo.....	100
Figura 41	
a) Lectura del colorímetro en voltaje para muestras de agua de mar durante el fondeo en CIS2.....	101
(b) Movimientos en la vertical mostrados por la presión del sensor instalado.....	101
Figura 42	
(a) Valores de muestras tomadas con el NAS en función de tiempo y presión.....	102
(b) Mismos datos mostrando variación estacional del nitrato.....	102
Figura 43	
(a) Valores de muestras comprendidas solo en el rango de 30 and 40 decibar.....	103
(b) Mismos datos mostrando variación estacional del nitrato.....	103
Figura 44	
(a) Valores de muestras reales con presión y valores atípicos corregidos.....	104
(b) Mismos datos mostrando variación estacional del nitrato.....	104
Figura 45	
(a) Estudio de envejecimiento/ biodeposición del sensor por 10 meses.....	111
(b) Comportamiento de un sensor nuevo sumergido en la misma disolución que la usada en el caso (a).....	111
Figura 46	
(a) Estudio de envejecimiento y biodeposición del sensor polimérico por 10 meses en los primeros 30 minutos.....	112
(b) Comportamiento de un sensor nuevo (sin usar) sumergido en la misma disolución que la usada en el caso (a).....	112
Figura 47.- Sal di-sódica del ácido 1,5-disulfónico naftaleno.....	123
Figura 48.- Posición del sensor para la calibración.....	124
Figura 49.- Curva de calibración con el patrón.....	125
Figura 50.- Esquema interno de un sensor óptico.....	128
Figura 51.- Relación entre las muestras medidas con el sensor y el metrohm.....	129

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación e hipótesis

Uno de los puntos más débiles tanto de conocimiento científico-técnico como de la gestión y administración medioambiental, es la frecuente falta de métodos normalizados, experiencia, instrumentación y sistemas adecuados de tratamiento de datos en relación con la observación y control de variables medioambientales (aire, agua superficial, agua subterránea, agua marina, suelo, etc.). Muchas veces hay que recurrir a métodos y dispositivos desarrollados en otros países, no siempre bien ensayados, adecuados para otras circunstancias y bajo otras ópticas.

No es raro encontrar ejemplos de grandes inversiones en equipamientos que no cubren las expectativas, no funcionan adecuadamente, son de mantenimiento muy costoso, o que proporcionan datos no validados, que acaban por ser almacenados sin aprovechar la información que contienen.

La ciencia ha avanzado y con ella la instrumentación en el campo de la Oceanografía, no obstante, aún se toman muestras de agua de mar a bordo de buques oceanográficos, dado que procesos a pequeña escala de tiempo, así como eventos transitorios, requieren de una mayor resolución temporal y espacial de las mediciones, y esto solo puede ser satisfecho adecuadamente con el uso de los sensores in situ ([1], Ralf D.Prien., 2007).

De ahí que hacer una tesis centrada en la operación y valorización de la sensórica a usar tanto en la oceanografía in situ, como en la operacional, sea objetivo de importancia suficiente, dado que sustentan bases de datos océano-meteorológicos y herramientas de observación además de la modelización integrada en sistemas de monitorización ubicados en zonas de interés.

Asimismo, conocer posibles evoluciones y/o trayectorias de fenómenos naturales, (como corrientes, eddies, erupciones volcánicas o tsunamis), el controlar algunas de las variables que condicionan el cambio climático o el ser capaz de evitar y subsanar (en ciertas ocasiones) situaciones extremas de anoxia, eutrofización o mareas rojas en océanos y mares, hace que muchos técnicos, reflexionen seriamente sobre todo ello y traten de obtener datos, lo más reales posibles, convirtiéndose junto con otras motivaciones, en argumentos más que suficientes para la redacción de esta y otras tesis. Si bien es cierto que, las plataformas diseñadas para la observación, no llegan quizás a monitorizar completamente el fenómeno en estudio, si registran, información de gran utilidad, acerca de su formación y evolución. Información que será empleada en la creación de modelos predictivos y que ayudará a mitigar otros en un futuro.

Basados en la experiencia empírica, se parte de dos aproximaciones concretas y el objetivo será demostrar, en base a una serie de estudios y resultados, si ambas son o no una necesidad en el campo que nos ocupa.

✓ Como primera aproximación, se parte de la necesidad de verificar y/o calibrar los sensores previo a sus usos (destino final), pese a que vengan calibrados de origen y a contrastar dicha información con otros equipos de laboratorio más robustos y complejos, de modo que la información que se obtenga sea relevante a nivel científico. Esta aproximación está justificada en la experiencia vivida a lo largo de casi 10 años como técnico en campañas oceanográficas (ver Time-Line y apartado 1.4) y como responsable de laboratorio encargado del mantenimiento y chequeo de los equipos e instrumentación oceanográfica usada a bordo de buques oceanográficos y en laboratorios en tierra.

✓ Como segunda aproximación, se parte de la ventaja que supone rechazar complejos sistemas comerciales y apostar por otros en desarrollo (prototipos en vías de patente o ya patentados) para los mismos fines, diseñados por pequeños grupos de investigación. Para el sistema en particular que se presenta en esta tesis, se dispone de la experiencia de campo y de laboratorio durante más de 5 años, es decir de haber realizado tomas de muestras, ensayos de laboratorio (con las técnicas disponibles en el laboratorio en ese momento), búsqueda de equipos más modernos que permitieran una mejor caracterización del sistema...etc., todo ello desarrollado como labor de investigación de distintos proyectos científicos-técnicos como MEXCAN o BAIP2020 entre otros.

“Siempre es posible afinar ciertas variables, cerrando el campo de medida y adaptando metodologías de análisis a escenarios concretos”.

1.2. Estructura de la tesis

La presente Tesis Doctoral está dividida en seis capítulos que se completan con diversos anexos en los que se detallan los resultados obtenidos con la aplicación de las metodologías usadas además de una bibliografía referida a las distintas áreas de estudio en las que se han trabajado.

En el Capítulo 2 se hace un repaso del estado del arte a nivel instrumental, que se remonta a los orígenes de la oceanografía tradicional para viajar en el tiempo y llegar a lo que es la actual oceanografía operacional, en donde se distingue tres bloques o categorías, mediante las cuales se obtiene datos científicos, siendo en ocasiones usados dos o más de ellos por una misma institución, dependiendo del objetivo a cubrir, dado que se complementan entre sí. Se definen los conceptos de calibración, verificación y validación, así como varios aspectos a considerar en ellos y se cierra con la enumeración de las metodologías existentes para los parámetros seleccionados tras hacer una búsqueda exhaustiva de bibliografía (entre las que se encuentra las usadas en esta tesis).

Es un capítulo meramente teórico, que trata de introducir al lector en el campo de la oceanografía tradicional (campañas oceanográficas con muestreos de agua) y la oceanografía operacional (monitorización in situ).

El capítulo 3 presenta las contribuciones realizadas sobre los métodos ya validados a través del trabajo desarrollado en laboratorio previo al uso de los sensores seleccionados para esta tesis (sensor de clorofila, oxígeno y nutrientes).

Se describe la instrumentación tradicional usada para la determinación de estos parámetros, sus protocolos de análisis, y se muestran a modo de ejemplo, algunas figuras de resultados de calibración obtenidas. También se describen los sensores usados (instrumentación operacional), previa revisión de las técnicas existentes y de los sensores comerciales más usados, mostrándose algunos resultados (para unos determinados periodos de monitorización) con los que se trata de dar nociones preliminares que justifiquen la primera de las aproximaciones planteadas.

Dicho de otra manera, este capítulo presenta el material y método para los parámetros seleccionados desde un punto de vista práctico, es decir *“el qué y el cómo”* para conseguir lo que se busca, que en este caso es demostrar la necesidad de verificar y calibrar los sensores antes y después de su uso.

El capítulo 4 parte de estudios y resultados previos ya presentados en la suficiencia investigadora del 2011, en el área Técnica de Medio Ambiente y que lleva por nombre: ***“Monitorización ambiental en zonas portuarias: detección temprana de vertidos”*** y presenta otros nuevos (obtenidos de aquellas líneas de trabajo que quedaron abiertas).

El capítulo se divide en dos apartados:

El 4.1 describe con todo tipo de detalle, el sistema desarrollado para plataformas flotantes fijas (boyas). Es decir, se describe cómo se integra el sistema en la boya SeaMon-HC, cuáles son sus prestaciones (eléctricas y de comunicación), los ensayos realizados para comprobación de la efectividad del sensor y del sistema en general, así como las mejoras conseguidas tras varios años de estudios, destacando:

- La posibilidad de integrar una alarma en el módulo de comunicación del dispositivo, capaz de avisar vía email que se ha detectado algún compuesto contaminante sensible al polímero por encima del valor prefijado.

- El acoplamiento de sensores adicionales (sensor de temperatura y sensor óptico para la cuantificación de hidrocarburos), que enriquezca la información obtenida. En particular, se incluye un apartado específico que describe la puesta a punto realizada sobre sensor óptico, su validación y algunos resultados con muestras reales.

Y el apartado 4.2 donde se emplea el sistema cómo herramienta para monitorización de fugas no intencionadas en un buque. Se comentan las diferencias que existen con el sistema acoplado en una boya en cuanto a la electrónica y de comunicación del mismo, acoplamiento, manejo y chequeo, y se presenta a modo de ejemplo algunos resultados obtenidos en un buque, forzándose la fuga en los distintos puntos monitorizados (los resultados presentados han sido extraídos del trabajo realizado para el proyecto BAIP2020, obtenido en la tercera convocatoria CENIT, dentro del Programa Ingenio 2010).

El capítulo 5 abre el proceso de discusión y análisis tras el cierre de la parte técnico-experimental. Se sustentarán las dos aproximaciones planteadas en el capítulo 1 con datos y argumentos que avalan dichas teorías, es decir:

El apartado 5.1 muestra la necesidad de chequear los sensores, en base a los resultados obtenidos en las campañas oceanográficas BLOOMs 2008 (en donde se presentan resultados obtenidos con los sensores de clorofila y oxígeno usados) y la P302 (en donde se presentan los del sensor de nutrientes usado).

El apartado 5.2 muestra la ventaja de investigar y desarrollar sistemas, además de por los resultados de la boya SeaMon-HC, ya presentados en el capítulo 4 a modo de ejemplos y los obtenidos de monitorizar los conductos hidráulicos y la toma de combustible del buque oceanográfico Profesor Ignacio Lozano, por el estudio de viabilidad económica del sistema, el estudio teórico de otros posibles campos o escenarios de aplicación (además de los ya presentados) y en especial, por las dos ventajas principales que posee el polímero: la anti-adherencia de microorganismos acuáticos y la funcionalidad del mismo pese a permanecer varios meses sumergido esperando a que se produzca algún episodio contaminante que active su mecanismo de detección.

El capítulo 6 recoge las ideas generales a modo resumen, y enumera una serie de conclusiones, con las que se llega a justificar las aproximaciones establecidas, incluyéndose algunas posibles líneas de trabajo abiertas y otras pendientes de desarrollar, que mejorarían, y mucho, la calidad de los datos a obtener, disminuyendo o incluso llegando a hacer desaparecer las tareas de corrección sobre de los resultados obtenidos.

1.3. Publicaciones, presentaciones a congresos y seminarios.

1. Oceanology Internacional 2006.London. UK

Autores: C. Barrera, M. Villagarcía, J. Pérez-Marrero, J. M. Godoy, L. Maroto, L. Cardona, C. Llerandi, M.J. Rueda, O. Llinás
Título: Moored buoy network for surveillance, alert, control and marine observation in the canaries: Red ACOMAR Canaria.

2. World Maritime Technology Conference (WMTC). 6-10 de marzo, 2006. London. Proceedings IMarEST, pp. 135-141.

Autores: C. Barrera, M. Villagarcía, J. Pérez-Marrero, J.M. Godoy, L. Maroto, L. Cardona, E. González, C. Llerandi, N. Álamo, M.J. Rueda and O. Llinás.
Título: Red ACOMAR, Network for Marine Surveillance, Control and Observation in the Canary Islands Archipelago.
Tipo de participación: artículo y ponencia oral.

3. Luminescence 23, pp.276-277. Año 2008. ISSN: 1522-7235

Índice de impacto: 0,874
Autores: D. Vega Moreno, C. Llerandi, J. Pérez-Marrero, M. Villagarcía, M.J. Rueda, O. Llinás
Título: Phytoplankton pigment analysis by HPLC with fluorescence detection in South Atlantic.

4. SLS 2008 / XIII International Symposium on Luminescence Spectrometry. Bologna (Italia).

Autores: D. Vega Moreno, C.Llerandi, J.Perez-Marrero, M.Villagarcia, M.J. Rueda, O.Llinás

Título: Phytoplankton pigment análisis by HPLC with fluorescence detection in South Atlantic.

Tipo de participación: poster

5. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom (in press), pp. 135-141. Año 2009.

Autores: D. Vega Moreno, C. Llerandi, J. Pérez-Marrero, M. Villagarcia, M.J. Rueda, O. Llinás

Título: Determination of phytoplankton population in South Atlantic through the analysis of their pigment composition.

6. EGU (European Geosciences Union General Assembly). En abril 2009. Viena. Conference Proceedings. Vol.11, 2009-12555

Autores: C. Barrera, M. D. Gelado, M. J. Rueda, R. Morán C. Llerandi, L. Cardona, and O. Llinás.

Título: Saharan-dust event characterization as example of operational oceanography product from a multidisciplinary real-time monitoring network in the Macaronesian.

Tipo de participación: poster y presentación oral

Conference Proceedings. Vol.11, 2009-8784

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, J. Pérez-Marrero, A. Cianca, C. Barrera, R. Santana, M. J. Rueda, y O.Llinás.

Título: Preliminar phytoplankton clasification in blooms at argentinian continental shelf and its influence with carbon cycle"

Tipo de participación: poster y artículo

Autores: A. Cianca, R. Santana, J. Pérez-Marrero, M. Villagarcía, C. Llerandi, L. Cardona, D. Vega-Moreno, C. Barrera, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: A decadal comparative analysis of the recent changes in subsurface temperature and salinity in both sides of North Atlantic Subtropical.

Tipo de participación: poster.

Autores: C. Barrera, M.J. Rueda, R. Morán, C. Llerandi and O. Llinás

Título: SeaMon-HC buoy, a specific real-time-lightweight-moored platform as a tool for fast hydrocarbon detection.

Tipo de participación: poster

7. Oceans 2009 IEE. En Mayo 2009, Bremen.

Autores: C. Barrera, M.J. Rueda, C. Llerandi and O. Llinás

Título: Seamon-HC, a specific real-time-lightweight-moored buoy platform for fast hydrocarbon detection.

Tipo de participación: poster

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, J. Pérez-Marrero, A. Cianca, C. Barrera, L. Cardona, R. Santana, M.J. Rueda, O. Llinás

Título: Phytoplankton communities estimate in South Atlantic Ocean and its dependence with physical and chemical factors

Tipo de participación: poster.

8. Euroanalysis 2009, Innsbruck (Austria)

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, C. Llerandi-García, M. Villagarcía Úbeda, M.J. Rueda, O. Llinás

Título: analysis of phytoplankton pigments composition in the Argentinian continental shelf.

Tipo de participación: poster.

9. SOLAS 2009. Open Science Conference: Barcelona

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, J. Pérez-Marrero, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Phytoplankton group classification by chemtax in South Atlantic Ocean next to Argentinian Continental shelf.

Tipo de participación: poster

10. XIII Congreso de la Asociación Española de Teledetección. Calatayud. 23-26 de noviembre del 2009.pp 169-172

Autores: J. Pérez Marrero, D. Vega Moreno, C. Llerandi, M. Villagarcía, M^a J. Rueda y O. Llinás.

Título: Dinámica de los florecimientos masivos de fitoplancton sobre la plataforma continental argentina

11. Ocean Science Conference. Portland, USA. Febrero 2010.

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, A. Cianca, J. Pérez-Marrero, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Classification of phytoplankton in Central East Atlantic (estoc): group variability in winter and at spring maximum.

Tipo de participación: poster

12. EGU (European Geosciences Union General Assembly). Vol. 12, EGU2010-10205, En mayo 2010. Viena.

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M. Villagarcía, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Study of phytoplankton group distribution in the NW African upwelling system and its relation with hydrographical parameters

Tipo de participación: poster.

13. Ocean Carbon & Biogeochemistry Workshop, July 2010. San Diego, California, USA

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M. Villagarcía, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Classification of phytoplankton in South Atlantic next to Argentinian Continental shelf and its relation with hydrographical parameters.

Tipo de participación: poster.

14. Seminario de Puertos Verdes Macaronésicos, en Madeira, organizado dentro del Proyecto MacSimar.

Ponencia oral y asistencia a las conferencias los días 19 y 20 de octubre del 2010.

Título: BAIP2020, buque autómata, polivalente e inteligente.

15. Boletín Marino Marítimo Macaronésico (B3M), nº 2, pp. 11. Septiembre del 2010.

Autores/AS (p.o. de firma): Carolina Llerandi y Carlos Barrera

Título: Diez unidades de boyas Sea-Mon HC constituyen actualmente La red de monitorización específica de hidrocarburos en los principales puertos de la región macaronésica.

16. EGU (European Geosciences Union General Assembly). Vol. 13, EGU2011-8048, En mayo 2011. Viena. ISSN: 1607-7962

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Phytoplankton ecoregions controlled by hydrographical conditions in NW African upwelling

Tipo de participación: poster.

17. XI Jornadas de Costas y Puertos. Ponencia oral y asistencia a conferencias. Días 5 y 6 de mayo, en Las Palmas de Gran Canaria.2011

Título: Monitorización en zonas portuarias: herramientas para el control y gestión de episodios contaminantes.

18. OCEANS 2011 Conference &Exhibition, Santander (Spain).Jun 2011
IEEE Proceeding Oceans 2011, art nº 6003624

ISBN: 978-1-61284-4577-0088-0/11

Autores: C. Llerandi, C. Barrera, D. Gelado, L. Cardona, M. Villagarcía, M.J.Rueda, D. Vega, O. Llinás.

Título: Early detection of hydrocarbons in the marine environment

Tipo de participación: oral

IEEE Proceeding Oceans 2011, art nº 6003607

ISBN: 978-1-61284-4577-0088-0/11

Autores: L. Cardona, M. Villagarcía, Pérez-Marrero, R. Santana, A. Cianca, C. Barrera, C. Llerandi, D. Vega-Moreno, M.J. Rueda and O. Lliná.

Título: Thirteen years of drifting data. Surface currents in the Canary Islands region.

Tipo de presentación: ponencia oral y artículo.

IEEE Proceeding Oceans 2011, art nº 6003478

ISBN: 978-1-61284-4577-0088-0/11

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, A. Cianca, L. Cardona, M. Villagarcía, R. Santana, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Variability of phytoplankton communities in Central East Atlantic (ESTOC)

Tipo de presentación: ponencia oral y artículo.

19. MARTECH 2011, Fourth International Workshop on Marine Technology, 22-23th September Cadiz. Intrumentation Viewpoint, autumn 2011, number11

Autores: A. Cianca, R. Santana, E. Delory, X. Remírez, C. Barrera, A. Lorenzo, C. Llerandi, L. Cardona, M. Villagarcía, D. Vega, M. González- Dávila, M. Santana-Casiano, M. J. Rueda and O. Llinás.

Título: ESTOC: New approach warrants long-term support to the oceanic observational program

Tipo de participación: poster.

20. Estuarine, Coastal and Shelf Science 100(2012) 72-81. Índice de impacto: 2,247

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M. Villagarcía, M.J. Rueda and O. Llinás.

Título: Phytoplankton functional community structure in Argentinian continental shelf determined by HPLC pigment signatures.

21. Publicación técnica, ISBN: 84-695-6496-X 978-84-695.6496-7

Autores: Xabier Remírez, Carolina Llerandi, Aday García y José Joaquín Hernández.

Título: Manual de buenas prácticas, boya SeaMon-HC.

22. EurOceans 2013, hot topics conference - A changing ocean (6-8 Nov. 2013, PLOCAN, Gran Canaria, Spain).

Autores: J. Viera, T. Morales, A. Lorenzo, C. Barrera, D. Vega, L. Cardona, C. Llerandi, M.J. Rueda and O. Llinas

Título: Improving ocean monitoring strategy in the Macaronesia with Unmanned Autonomous Marine Gliding Vehicles

Tipo de participación: poster.

1.4. Actividad profesional como técnico en proyectos en el ámbito marino-marítimo que avalan la experiencia adquirida para la defensa de las aproximaciones planteadas.

Año 2004

- Proyecto

ESTOC, European Station for Time Series in the Ocean, Canary Island.1994-2014

PREVIMAR, Previsión de Circulación del Espacio Marino Macaronésico.

Convocatoria Interreg III-B. 2002-2005.

ANIMATE, Atlantic Network of Interdisciplinary Moorings and Time Series for Europe.

Convocatoria EU-FP5, 2002-2004.

Actividades a desarrollar preparación de campañas (material y equipos), embarque y trabajo abordo, desembarque de material y limpieza, análisis de muestras en laboratorio y revisión/tratamiento de los datos obtenidos (instrumentación de laboratorio y sensores).

- Proyecto

ALERMAC, Red Integrada de Monitorización, Alerta y Gestión de riesgos de vertidos contaminantes e Incidentes Catastróficos en la zona marítima macaronésica.

Convocatoria Interreg III-B. 2002-2005.

Actividades a desarrollar: participación en estudios e informes técnicos del proyecto, desarrollo del equipamiento específico experimental de una red de vigilancia, instalación y verificación de la respuesta operativa de boyas en el medio marino.

Año 2005

- Proyecto

Red de Alerta

Actividades a desarrollar: tratamiento e Interpretación de datos obtenidos de sensores

- Proyecto

ALERMAC, Red Integrada de monitorización, alerta y gestión de riesgos de vertidos contaminantes e incidentes catastróficos en la zona marítima macaronésica.

Convocatoria Interreg III-B. 2002-2005.

Actividades a desarrollar: participación en estudios e informes técnicos del proyecto, desarrollo del equipamiento específico experimental de una red de vigilancia, instalación y verificación de la respuesta operativa de las boyas en el medio marino.

- Proyecto

ESTOC, European Station for Time Series in the Ocean, Canary Island.1994-2014.

PREVIMAR, Previsión de Circulación del Espacio Marino Macaronésico.

Convocatoria Interreg III-B. 2002-2005.

MERSEA, Marine Environment and Security for the European Area.

Convocatoria EU-FP6.2004-2008

Actividades a desarrollar: preparación de campañas (material y equipos), embarque y trabajo a bordo, desembarque de material y limpieza, análisis de muestras en laboratorio y revisión - tratamiento de los datos obtenidos (instrumentación de laboratorio y sensores).

Año 2006

- Proyecto

Red de Alerta

Actividades a desarrollar: análisis y procesamiento de datos.

- Proyecto

MEXCAN, Sistema autónomo de detección temprana y selectiva de hidrocarburos en buques basado en materiales poliméricos como elemento sensor. Ministerio de Industria.

Programa PROFIT 2006-2007.

Actividades a desarrollar: estudios y ensayos de laboratorio con el sensor polimérico.

- Proyecto

Offshore

Actividades a desarrollar: análisis y tratamiento de muestras para la calibración de sensores oceanográficos en la plataforma autónoma de monitorización ambiental.

- Proyecto

ESTOC, European Station for Time Series in the Ocean, Canary Island.1994-2014.

MERSEA, Marine Environment and Security for the European Area.

Convocatoria EU-FP6.2004-2008.

Actividades a desarrollar: preparación de campañas (material y equipos), embarque y trabajo a bordo, desembarque de material y limpieza, análisis de muestras en laboratorio y revisión - tratamiento de los datos obtenidos (instrumentación de laboratorio y sensores).

Año 2007

- Proyecto

ESTOC, European Station for Time Series in the Ocean, Canary Island.1994-2014.

MERSEA, Marine Environment and Security for the European Area.

Convocatoria EU-FP6.2004-2008.

Actividades a desarrollar: preparación de campañas (material y equipos), embarque y trabajo a bordo, desembarque de material y limpieza, análisis de muestras en laboratorio y revisión - tratamiento de los datos obtenidos (instrumentación de laboratorio y sensores).

- Proyecto

Boya de hidrocarburos Low-cost. Ministerio de Medio Ambiente, 2006-2008.

Actividades a desarrollar: estudios y ensayos de laboratorio con sensor polimérico.

Año 2008

- Proyecto:

BAIP2020 (Buque Autómata Inteligente Polivalente, 2007-2010).

CENIT, Programa Ingenio 2010.

Actividades a desarrollar: estudio del arte de dispositivos presentes en el mercado y recopilación bibliográfica de metodologías (área de los hidrocarburos totales disueltos).

- Proyecto

EUROSITE, Europa Ocean Observatory Network.

Convocatoria EU-FP7. 2008-2011.

Actividades a desarrollar: preparación de campañas (material y equipos), embarque y trabajo a bordo, desembarque de material y limpieza, análisis de muestras en laboratorio y revisión /tratamiento de los datos obtenidos (instrumentación de laboratorio y sensores).

Año 2009

- Proyecto

BAIP2020 (Buque Autómata Inteligente Polivalente, 2007-2010).

CENIT, Programa Ingenio 2010.

Actividades a desarrollar: definición de los requisitos del sistema, identificación y caracterización de los hidrocarburos a detectar, diseño-desarrollo del dispositivo y definición de normativas aplicables.

- Proyecto

AMASS (Sistema de Vigilancia Marítimo Autónomo, 2008-2011).

7º Programa marco de la Unión Europea, al Gobierno de Canarias

Actividades a desarrollar: participación en estudios e informes técnicos del proyecto y verificación de la respuesta operativa de las boyas en el medio marino.

Año 2010-2011

- Proyecto

MACSIMAR, Incorporación de un Sistema integrado de Monitorización Meteorológica y Oceanográfica de la Macaronesia en la Estrategia de investigación Marino / Marítima Europea. Interreg III-MAC. 2007-2013.

Actividades a desarrollar: instalación de sensor polimérico en boya SeaMon-HC, pruebas de monitorización en tanque y aguas portuarias con derrames intencionados, y seguimiento semanal de la monitorización con muestreos periódicos para su comparativa en aguas de Madeira.

- Proyecto

AMASS (Sistema de Vigilancia Marítimo Autónomo, duración proyecto 2008-2011), concedido dentro del 7º Programa marco de la Unión Europea, al Gobierno de Canarias

Actividades a desarrollar: participación en estudios e informes técnicos del proyecto y verificación de la respuesta operativa de las boyas en el medio marino.

Año 2012

- Proyecto

FixO3

Actividades a desarrollar: Puesta a punto de los sensores ópticos y químicos a instalar en la línea de fondeo de la boya ESTOC. Pruebas en laboratorio e in situ.

- Proyecto

MACSIMAR, Incorporación de un Sistema integrado de Monitorización Meteorológica y Oceanográfica de la Macaronesia en la Estrategia de investigación Marino / Marítima Europea. Interreg III-MAC. 2007-2013.

ESTRAMAR, Estrategia marino-marítima de I+D+I en la Macaronesia. PROGRAMA MAC 2007-2013.

Actividades a desarrollar: continuación de pruebas de monitorización en tanques y aguas portuarias con derrames intencionados y seguimiento semanal de monitorización con muestreos periódicos para su comparativa en aguas de Madeira y de Cabo Verde.

- Proyecto

UNDIGEN, funcionalidad de sistemas de Generación Eléctrica Undi-motriz Proyecto Tecnológico comprendido dentro del Programa Nacional de Energía.

Actividades a desarrollar: determinación y caracterización científico técnica del área de observación en la que se pretende fondear sensores y boyas, control de la calidad científica del proyecto y logística general asociada al proyecto.

Año 2013-2014

- Proyecto
FixO3

Actividades a desarrollar: Puesta a punto de los sensores ópticos y químicos a instalar en la línea de fondeo de la boya ESTOC. Pruebas en laboratorio e in situ.

- Proyecto
UNDIGEN, funcionalidad de sistemas de Generación Eléctrica Undi-motriz Proyecto Tecnológico comprendido dentro del Programa Nacional de Energía.

Actividades a desarrollar: persona de apoyo al responsable General del proyecto, seguimiento e interpretación de las medidas en el lugar concreto de operación, valoración y minimización del impacto medioambiental en la zona marina/marítima, control de la calidad científica del proyecto y logística general asociada al proyecto.

1.5. Recopilación de campañas realizadas

Listado de todas las campañas oceanográficas desarrolladas en buques de investigación, nacionales/internacionales, en las que ha participado el doctorando como técnico abordo:

-Participación en campañas oceanográficas a bordo de buques de la Armada Española (CENTINELA VENCEDORA, CAZADORA,..) como parte del proyecto ESTOC (European Station for Time Series in the Ocean Canary Island”, para la toma de muestras y análisis de parámetros oceanográficos. Salidas prácticamente mensuales durante el año 2005, 2006 y 2007. (*)

-Participación en la Campaña Poseidon 319, R/V Poseidon 9-16 de diciembre de 2004. Campaña oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO ANIMATE/ESTOC. (*)

- Participación en la Campaña Poseidon 330, R/V Poseidon 21de noviembre al 1 de diciembre del 2005. Campaña oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO ANIMATE/ESTOC. (*)

-Participación en la Campaña Poseidon 331, R/V Poseidon 6-16 de diciembre de 2005. Campaña oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO ESTOC. (*)

- Participación en la Campaña Poseidon 333, R/V Poseidon 2-9 de marzo de 2006. Campaña oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO MERSEA/ESTOC. (*)

-Participación en la Campaña Poseidon 344/4, R/V Poseidon 20 de octubre al 2 de noviembre del 2006. Campaña oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO MERSEA/ESTOC. (*)

Participación en la Campaña MSM04_4, R/V Maria Sibilla Merian 6-16 de marzo de 2007. Campaña Oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO MERSEA/ESTOC. (*)

-Participación en la Campaña Poseidon 360, R/V Poseidon 6-16 de diciembre de 2007. Campaña Oceanográfica para la toma de muestras de agua. Determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO MERSEA/ESTOC. (*)

-Participación en la Campaña BLOOMS, B/O Hespérides 13-28 de marzo de 2008. Caracterización óptica e hidrográfica de florecimientos masivos (blooms) de microalgas sobre la plataforma continental argentina. PROYECTO BLOOMS. (*)

-Participación en la Campaña EuroSite-I, B/O Sarmiento de Gamboa 3-7 de diciembre del 2008. Toma de muestras de agua en ESTOC para determinación de parámetros físicos-químicos. PROYECTO ESTOC. (*)

-Participación en campañas oceanográficas a bordo del B/O Profesor Ignacio Lozano para muestreo de la estación ESTOC. Toma de muestras y análisis de parámetros oceanográficos. Salidas de 24h duración durante el año 2008, 2009 y 2010. (*)

-Muestreos mensuales de hidrocarburos en tres áreas de interés de GC para caracterización de sus aguas portuarias. Salidas quincenales/mensuales de 2-3h horas en barcos de la Autoridad Portuaria durante los 6 primeros meses del 2008. PROYECTO BAIP. (**)

- Participación en la Campaña I-BENSA F-Q, B/O Atlántic Explorer del 2011.
1º Campaña Banco de Ensayos (PLOCAN): Caracterización de las condiciones físico –químicas.
(*)(**)

- Participación en la Campaña II-BENSA F-Q, B/O Atlántic Explorer del 2011.
2º Campaña Banco de Ensayos (PLOCAN): Caracterización de las condiciones físico –químicas.
(*)(**)

- Participación en la Campaña III-BENSA F-Q, B/O Atlántic Explorer del 2011.
3º Campaña Banco de Ensayos (PLOCAN): Caracterización de las condiciones físico –químicas.
(*)(**)

- Participación en Campaña Oceanográfica y Geofísica desarrollada en el Hierro. Octubre 2011-Febrero 2012. Buque Oceanográfico Ramón Margalef y B.O. Profesor Ignacio Lozano.
Tareas: toma de muestras físico-químicas y biológicas para caracterización de la zona y evaluación del daño producido tras las emisiones de gases y piroclastos humeantes observados.
(*)

- Participación en la Campaña V-BENSA F-Q, B/O Atlántic Explorer del 2012.
4º Campaña Banco de Ensayos (PLOCAN): Caracterización de las condiciones físico –químicas.
(*)(**)

- Participación en la Campaña VI-BENSA F-Q, B/O Atlántic Explorer del 2012.
5º Campaña Banco de Ensayos (PLOCAN): Caracterización de las condiciones físico –químicas.
(*)(**)

- Participación en la Campaña VII-BENSA F-Q, B/O Atlantic Explorer del 2012.
6º Campaña Banco de Ensayos (PLOCAN): Caracterización de las condiciones físico –químicas.
(*)(**)

- Participación en la Campaña ESTOC a bordo del B/O Ramón Margalef. Abril del 2013
Toma de muestras, lanzamiento de glider y drifter en ESTOC y caracterización físico química en Banco de Ensayos (Campaña Estacional).
(*)(**)

- Participación en la Campaña ESTOC a bordo del B/O Angeles Alvariño. Octubre del 2013
Toma de muestras, lanzamiento de drifter en ESTOC, y caracterización físico química en Banco de Ensayos (Campaña Estacional).
(*)(**)

- Participación en tareas de fondeo y desfondeo de ADCP en la costa este de Gran Canaria.
Noviembre 2013-Enero 2014.

Nota: Actividades realizadas a bordo:

(*)Muestreo a bordo, procesado de datos de ctd y/o XBTs y análisis de muestras en laboratorio (nutrientes, oxígeno, salinidad, clorofila).

(**)Análisis de crudos.

CAPITULO 2. CALIBRACIÓN, VALIDACIÓN y VERIFICACIÓN DE LA INSTRUMENTACIÓN OCEANOGRÁFICA

2.1. Introducción

La instrumentación oceanográfica ha evolucionado mucho desde sus orígenes en el siglo XIX, pero es en estas dos últimas décadas, cuando ha experimentado un desarrollo espectacular, tanto en los sistemas de medición incluidos en buques, como en los anclados en el fondo del mar, los impulsados por corrientes oceánicas o de manera autónoma y también sobre los basados en el espacio o en tierra (satélite, aviones y sistemas de medición en tierra). Charles C. Eriksen, 1997,[2].

Una de las posibles causas que han podido contribuir a este desarrollo, ha sido la necesidad de monitorización del medio marino, al haberse convertido en un importante campo de interés, no solo de la comunidad científica sino de la sociedad en general, debido el alto grado de concienciación que se ha conseguido inculcar acerca de la vulnerabilidad de los sistemas marinos costeros u oceánicos, a los fenómenos que les acontece y cuyas consecuencias en muchos casos son la muerte. (véase tabla 1):

Examples of episodic oceanic event or process	Implications and importance
Tsunamis	Death and destruction, sediment resuspension, change in ecosystems
Hurricanes, typhoons, and cyclones	Death and destruction, mixing, blooms, sediment resuspension, change in ecosystems
Storm surges	Death and destruction, sediment resuspension, change in ecosystems
Dust storms	Blooms, climate effects
Episodic ozone depletion	UV damage and ecosystem implications
Solitary waves	Mixing, sediment resuspension
Submarine volcanic eruptions	Generation of tsunamis, change in ecosystems
Submarine mud slides	Tsunamis, methane hydrate decomposition, abrupt climate change
Submarine earthquakes	Tsunamis, methane hydrate decomposition, abrupt climate change
Harmful algal blooms (HABs)	Human health and death
Human pathogen outbreaks (e.g. cholera)	Human disease and death
Oil and other spills/leakages	Human health, ecosystem changes
Invasive species outbreaks	Ecosystem changes
Storm runoff	Human health, ecosystem changes,
blooms	
Ice shelf breaking and glacial calving	Sea level change, ecosystem changes

Tabla 1: Ejemplos de episodios o procesos oceánicos y sus implicaciones (Tommy D. Dickey and Robert R. Bidigare, 2005, [3]).

Es por ello, que los laboratorios tecnológicos, investigan y desarrollan dispositivos de medición cada vez más resistentes a la corrosión marina, instrumentación con materiales cada vez más ligeros, con recubrimientos especiales que eviten la incrustación de cirrípedos o de cualquier otro organismo acuático que se adhiera a las estructuras marinas y/o cascos de buques y que sean capaces de estar registrando en tiempo real información de estos procesos durante largos periodos, con un mínimo mantenimiento .

A continuación, se hace un repaso al estado del arte en general, de cómo ha ido evolucionado la oceanografía (su historia), mostrando lo que ya existía en instrumentación oceanográfica, (tradicional y operacional), y hacia dónde se dirigen las investigaciones actuales, haciendo especial énfasis a dos tipos de contribuciones: Las más importantes o conocidas, es decir atemporales y las últimas tendencias detectadas, consideradas como novedosas.

2.1.1. Datos clave de la oceanografía del siglo XIX a nuestros días

EL SIGLO XIX presenció, el nacimiento de la oceanografía y de la organización de las grandes expediciones científicas: Darwin viajó a bordo del Beagle, W. Thomson en el Challenger, y el príncipe Alberto I de Mónaco en sus propias embarcaciones. A raíz de estos viajes se inventaron rudimentarios, aunque ingeniosos instrumentos, que poco a poco fueron revelando los hechos esenciales de las manifestaciones oceánicas. En el siglo XX, las investigaciones oceanográficas se intensificaron, y los centros de investigación en la materia proliferaron.

A partir de 1911, los estudios del océano empezaron a ser más complejos, pues se contaba con novedosos equipos: termómetros de inmersión para tomar temperatura en aguas profundas; nuevos métodos para determinar la salinidad del agua con gran exactitud y, sobre todo, se utilizaba la técnica de Fessenden, que consistía en propagar las ondas sonoras en el mar para conocer las profundidades oceánicas. Esta técnica propició que los alemanes —entre 1925 y 1927, a bordo del buque de investigación Meteor reconocieran las profundidades con una ecosonda y descubrieran que los grandes fondos del océano no son planos, sino que presentan montañas y valles, mesetas y cañones. Trás la expedición del Meteor, los ingleses exploraron el Océano Antártico entre 1925 y 1934 en el Discovery. Ahí estudiaron la distribución de las temperaturas, la salinidad y la abundancia del plancton en las diferentes estaciones del año. En especial, analizaron el krill, pequeño animal que forma parte del plancton y que sirve de alimento a las ballenas.

Una nueva expedición oceanográfica se efectuó alrededor del mundo —la primera desde el viaje del Challenger—. Esta fue patrocinada en 1928 por la Fundación Carlsberg de Dinamarca, y fue dirigida por el oceanógrafo danés Johannes Schmidt, quien, a bordo del barco Dana II, descubrió que el mar de los Sargazos era el sitio de desove y cría de las anguilas europeas de agua dulce. Muchos países intensificaron su actividad en la investigación oceánica. El científico alemán Wüst, quien participó en los trabajos del Meteor, denominó al periodo de 1925 a 1940 *"era de las investigaciones nacionales sistemáticas y dinámicas de los océanos"*.

Durante la segunda Guerra Mundial, el interés por el estudio de los océanos se enriqueció pero con fines bélicos. Después de esta guerra, las expediciones con objetivos científicos se multiplicaron, y la oceanografía tuvo un nuevo auge. En 1947, los suecos emprendieron el tercer viaje oceanográfico alrededor del mundo en el barco Albatros, con el fin de estudiar la vida submarina de las grandes profundidades. Durante esta travesía colectaron muestras de organismos que se hallaban a 7 300 metros en el declive oriental de la Trinchera de Puerto Rico.

En 1950, los daneses llevaron a cabo una expedición en el barco científico Galathea; su objetivo principal era capturar organismos en las hendiduras del fondo oceánico. Puesto que ya se había intentado, con muy pocos resultados, recoger seres vivos a 6 000 metros, los investigadores del Galathea esperaban ser los primeros en encontrar vida a más de 9 000. En el Océano Pacífico, sobre la Trinchera Filipina, lograron arrastrar sus redes en un fondo de 10 000 metros de profundidad, de donde extrajeron una inesperada y rica variedad de animales: anémonas, holoturias, bivalvos, anfípodos y anélidos. Este constituyó el rastreo más profundo de entonces.

El barco oceanográfico Challenger, bautizado con el nombre de su predecesor del siglo XIX, se dirigió en 1952 al sur de Japón, sobre la Fosa de las Marianas, y empleó el moderno método de sonda de eco para medir su profundidad. Actualmente, los barcos oceanográficos están equipados con instrumentos de ese tipo, con los cuales se pueden hacer registros continuos del fondo marino. Las máquinas de dragado se han perfeccionado, y facilitan a los oceanógrafos el rastreo horizontal, vertical o inclinado, con el apoyo de finas redes de seda, para coleccionar ejemplares submarinos. Los termómetros y los instrumentos de muestreo de agua son más precisos. El proceso de la metodología oceánica es cada vez más rápido con la utilización de cámaras y aparatos de telemetría en todas las profundidades.

Las ciencias marinas se extendieron rápidamente a todo el mundo. Hubo varias expediciones mundiales, pero el fruto más importante fue la elaboración de nuevas técnicas físicas, geofísicas, biológicas y químicas, así como la formulación gradual de teorías más exactas. Con el objeto de estudiar todas las muestras obtenidas en las exploraciones oceánicas, los diferentes países crearon varios centros de investigación, entre los que destacan el Instituto Scripps de Oceanografía y el Instituto Oceanográfico de Woods Hole, de Estados Unidos; el Instituto Federal de Investigación Pesquera, de Alemania; el Centro Oceanográfico de Moscú, de Rusia; el Instituto Español de Oceanografía, de España; el Centro de Investigación Pesquera, de Japón, y el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, de México, entre otros.

También nacieron varias agrupaciones internacionales coordinadoras de las ciencias marinas, como el Consejo Internacional de Asociaciones Científicas, que tiene un Comité Especial de Investigaciones Oceanográficas encargado de coordinar el trabajo de las diferentes disciplinas científicas interesadas en la investigación marina, y la Comisión Oceanográfica Intergubernamental, compuesta por gobiernos que toman parte activa en programas conjuntos con el patrocinio de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) y la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO). Estas instituciones, además de coordinar, apoyan económicamente a la investigación oceanográfica.

2.2. Instrumentación

Cables de fibra óptica, sonar de última generación, robots polivalentes de rastreo capaces de alcanzar las máximas profundidades, boyas de deriva o gliders son algunas de las

tecnologías más modernas desarrolladas en los últimos años. Sin embargo, esta instrumentación no es accesible a todos los grupos de investigación, dado las cifras astronómicas que mueve, y provoca que solo las grandes potencias sean sus actuales dueños. Sin embargo y pese al desarrollo, se sigue comparando y sacando conclusiones sobre las relaciones existentes entre el sistema tradicional que utiliza la observación tradicional y los sensores remotos o sistemas continuos, pues las limitaciones en el segundo de los casos, son a tener en cuenta.

2.2.1. Instrumentación tradicional

Los buques de investigación fueron los primeros medios usados para el estudio y observación del océano. La obtención de muestras para la oceanografía física-química, requerían únicamente un cabrestante o güinche capaz de bajar aparatos a grandes profundidades, para obtener entre otros factores, datos de temperatura y muestras de agua a profundidades fijas. Los perfiladores de temperatura (batitermógrafos, BT) fueron los primeros en desarrollarse, seguidos de los de salinidad que se acoplaron junto con los de temperatura, creándose los llamados XBT (Barker 1981,[4]).

La toma de muestras de agua, se hacía usando botellas combinadas con termómetros reversibles (Emery and Thomson 2001,[5]). Entre estas botellas, destacó la botella de inversión, ideada en 1912 por el oceanógrafo F. Nansen, la cual estaba formada por un tubo metálico en cuyos extremos se hallaban dos válvulas exteriores de paso que se mantenían abiertas durante su descenso (Dietrich et al. 1980,[6]) y mediante la caída de un peso (mensajero), enviado desde la superficie que corre sobre el cable de sostén de la botella, provocaba el cierre de las válvulas, atrapando la muestra de agua, a fin de determinar su salinidad y contenido de oxígeno. El mensajero quedaba libre en el cable para deslizarse por él y hacer invertir a las siguientes botellas hasta llegar a la mayor profundidad.

Esta botella estaba provista de tubos porta-termómetros en donde se colocan los termómetros de inversión, que fueron diseñados por la firma Negretti Zambra de Londres en 1874, y que han evolucionado hasta llegar a los que se manejan en la actualidad y que tienen una precisión hasta de 0.01°C. Estos termómetros operan de tal manera que sólo pueden registrar la temperatura en el momento en que la botella se voltea. En la misma botella se colocaba un termómetro auxiliar que permitía registrar la temperatura en el momento de hacer la lectura, con el fin de hacer las correcciones necesarias, ya que la lectura se hace en la superficie del agua a una temperatura diferente a la que se encontraba en la profundidad.

Basadas en las ideas de Nansen, las botellas Niskin (patentada por S. Ninkin, 1966) incorporaron dos modificaciones importantes. El cilindro se fabricó de plástico, lo cual elimina la reacción química entre la botella y la muestra de agua y también posibles contaminaciones o interferencias de metales. Su mecanismo de cierre no requiere más hacer girar la botella; las válvulas o tapas superiores e inferiores son mantenidas abiertas por cordones y cerradas por una venda elástica que corre por dentro de la botella.

Puesto que la botella Niskin es fijada en el cable en dos puntos en vez de uno (como es el caso de la botella Nansen), esto hace más fácil aumentar su volumen de muestra.

Los dispositivos de muestreo de agua múltiple permitieron el uso de botellas Niskin sobre un cable eléctricamente conductor.

Posteriormente, estas botellas se organizaron en un marco de forma circular, conocido como carrusel o roseta, con una sonda de temperatura-conductividad-profundidad (CTD), montado generalmente por debajo o en el centro de la misma. La ventaja de los dispositivos multi-muestras sobre el uso del cable hidrográfico con mensajeros, es que las botellas de agua se podían cerrar remotamente desde la cubierta, pero además tenía otras importantes ventajas, ya que al poseer un CTD incorporado, la información que proporcionaba era sustancialmente mayor, al no limitarse al cierre de las botellas a unas determinadas profundidades, además los datos de salinidad se obtenían de inmediato, y el coste, además del tiempo invertido en todo ello, era considerablemente inferior (Barker 1981,[4]).

Cada uno de los sensores del CTD emplea el principio de la medida eléctrica. Un termómetro de platino cambia su resistencia eléctrica con la temperatura. Si se incorpora un oscilador eléctrico, un cambio en su resistencia produce un cambio de la frecuencia del oscilador, que puede ser medido. La conductividad del agua de mar se puede medir de una manera similar como el cambio de la frecuencia de un segundo oscilador, y un cambio en la presión produce un cambio de la frecuencia en un tercer oscilador. La señal combinada se envía hacia arriba a través del cable conductor, mediante el cual se baja el CTD. Esto produce lecturas continuas de temperatura y conductividad en función de la profundidad a una razón de hasta 30 lecturas por segundo.

Además de realizarse campañas para la toma de muestras de agua en puntos de interés, también se optaba por posicionar sistemas anclados al fondo, para estudiar variaciones estacionales (dotándolos de sensorica) boyas de deriva, mareógrafos, oleógrafos correntómetros, discos secchi...muchos de los cuales se siguen usando a día de hoy.

2.2.2. Instrumentación Operacional

Se entiende por Oceanografía Operacional, a toda aquella actividad que comprende las medidas y muestreos hechos en los océanos, mares y atmósfera, así como su difusión e interpretación). Este concepto surge de la necesidad del establecimiento de un sistema de observación del océano similar al meteorológico.

Con el fin de desarrollarlo, establecerlo y utilizar sus resultados de una manera eficiente, se han creado varios programas internacionales que ya han elaborado sus planes científicos e iniciado la fase experimental. (G.Parilla, 2001,[7]).

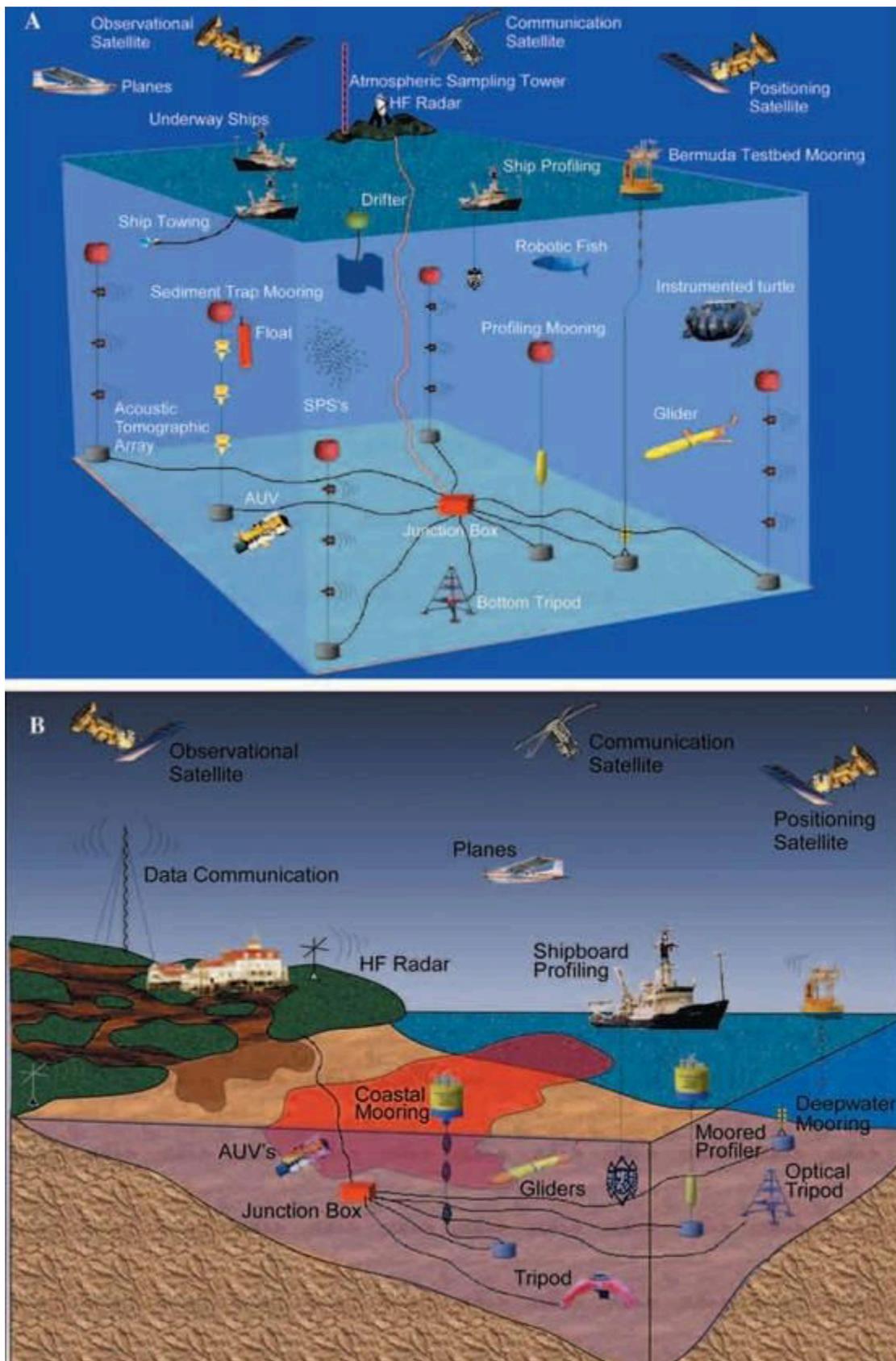


Figura 1.- Ejemplos de Instrumentación operacional. (A) en mar abierto y (B) en costa. (Tommy D.Dickey and Robert R.Bidigare.2005, [3])

A continuación, se describen solo tres categorías, de las existentes, dado la relación directa con esta tesis:

- (1).- Sistemas de observación y transmisión del entorno atmosférico y/o marino a tiempo real.
- (2).- Plataformas virtuales desarrolladas para cubrir escenarios concretos, elaboración de medidas de mitigación y análisis de posibles efectos colaterales.
- (3).- Dispositivos marinos no tripulados

La primera de las categorías (1), proporciona conjuntos de observaciones del entorno a tiempo real y su asimilación mediante modelos numéricos para la obtención de predicciones. Es decir, con la observación de variables como la Temperatura, la Salinidad, el nivel del mar, las corrientes y vientos pueden crearse modelos numéricos de predicción a 6, 12 y 24 horas o puede hacerse predicción de trayectoria de un vertido.

Como ejemplos de organismos que generan estos modelos de predicción, cabe destacar a:

La Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), la cual además de realizar predicciones inmediatas y a muy corto plazo de tiempo, también realiza estudios de fenómenos meteorológicos significativos, predicciones numéricas del tiempo, predicciones probabilísticas y post-procesado de modelos y meteorología marítima. (<http://www.aemet.es>).

Puertos del Estado, responsable de la mayor red de boyas de España (plataformas flotantes) costeras y de aguas profundas, poseedoras en ambos casos de diversidad de sensores oceanográficos. Además de esta red de boyas, existen otras instituciones como el IEO, el CSIC, las universidades y algunos centros de investigación, que son propietarios de varias boyas, dotadas de sensorica específica, dependiendo del proyecto a cubrir. (<http://www.puertos.es>)

Y como ejemplos de algunos de los productos obtenidos entre ambos:

Modelo numérico: en el que según el nivel seleccionado se podrá acceder a los parámetros de superficie (presión, precipitación, viento, nubosidad y temperatura), o a diferentes altitudes (850 hPa, 500 hPa y 300 hPa).

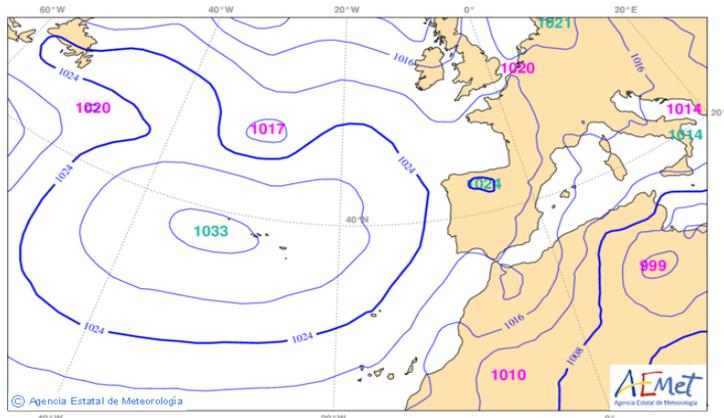


Figura 2.- Modelo Hirlam-AEMET 0.16°

Modelo de predicción para la temperatura del agua de mar: predicciones obtenidas a través de resultados numéricos que, en tiempo real y de forma operativa, generan los modelos oceanográficos.

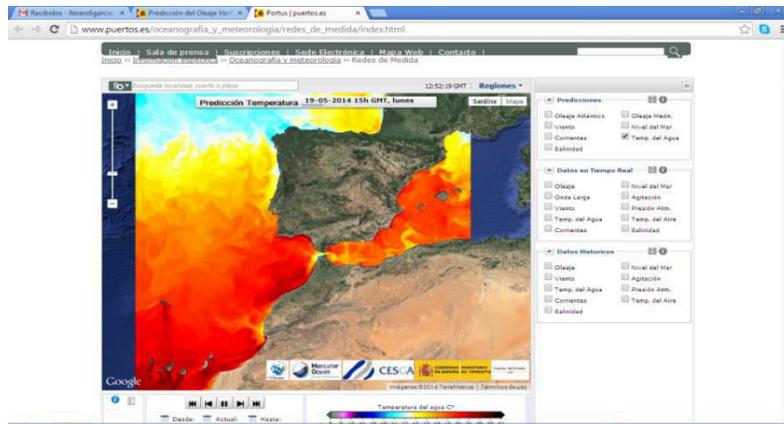


Figura 3(a).- Predicción de temperatura para el día 19-05-2014, a las 15h



Figura 3(b).- Predicción de temperatura para el día 20-05-2014, a las 00h

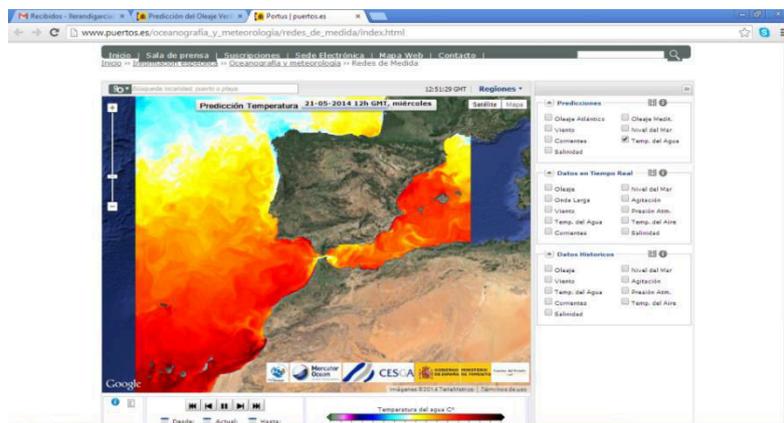


Figura3(c).- Predicción de temperatura para el día 21-05-2014, a las 12h

O **Avisos meteorológicos** para Canarias, donde se muestra el nivel de riesgo específico por isla.



Figura 4.- Imagen del AEMET de predicción meteorológica para Canarias

La segunda de las categorías (2), es desarrollada por universidades, centros de investigación o institutos, para ser posteriormente puesta a disposición de organismos públicos en la mayoría de los casos. Se proporciona tanto la visualización de la evolución de un determinado parámetro como las consecuencias de dicha evolución.

De entre las existentes, se citan dos: como ejemplo para la predicción de trayectorias de vertidos, la plataforma virtual conocida por **PLATEA 4D**, desarrollada por el CEANI (División Computacional Evolutiva y Aplicaciones) que permite la generación de medidas preventivas que minimiza el riesgo de incidentes, así como la simulación de escenarios de peligro, convirtiéndose por tanto en una técnica de lucha contra la contaminación marina y litoral; o el proyecto de puertos del estado, actualmente en desarrollo, **MEDESS_4MS**, que trabaja en el desarrollo de un servicio operacional integrado (multi-modelo y multi-forzamiento) de predicción de vertido para la cuenca mediterránea, usando para ello un sistema de modelado de trayectoria de vertido y los datos océano-meteorológicos en base NRT.

Cualquiera de ellas, permite una intervención temprana en el problema (vertido o derrame), antes incluso de que se produzca. Lo cual lo convierte en herramientas de gran utilidad.

Por último, quedaría por describir la tercera de las categorías (3), que acoge a la instrumentación de campo, tripulada por técnicos y de gran utilidad, no solo a nivel científico, sino también empleada en labores industriales y de construcción. Se estaría hablando de los **ROVs y los AUVs**.

Los ROV y los AUVs (gliders) son instrumentos capaces de proporcionar datos a tiempo real, de visualizar fondos marinos, tomar muestras de agua/sedimentos o de realizar inspecciones entre otras múltiples aplicaciones. Pueden llevar acoplados distintos tipos de sensores, aunque lo más habitual es que lleven un CTD, un fluorómetro y un sensor de oxígeno, durante largos periodos de tiempo, donde la frecuencia de medida sea grande y por tanto la base de datos que se genere será de considerables dimensiones.

La principal diferencia entre ambos equipos, radica en la existencia de un cordón umbilical que mantiene unido el ROVs al barco que lo transporta respecto al AUV que viaja independiente mientras su batería le alimenta.

Tras la descripción presentada en este apartado, sobre los principales tipos de instrumentación operacional existentes, no quedan dudas de la importancia que tiene el sensor para la ciencia en general, puesto que en las categorías seleccionadas, es un elemento clave en la determinación de parámetros físico-químicos, siendo clave su elección y mantenimiento, previo al uso en cualquiera de las categorías mencionadas.

2.3. Métodos de Calibración, Validación y Verificación

Todo equipo recién adquirido, además de con un manual de uso, se entrega con un fichero de calibración que garantiza la medida en un rango determinado según hayan sido las especificaciones técnicas solicitadas a la compra del mismo. Dicha calibración deberá periódicamente repetirse para asegurar el correcto funcionamiento del equipo una vez al año o en ocasiones antes, si se ha empleado para el análisis de un amplio número de muestras. Sin embargo, las operaciones de validación y de verificación, si son operaciones que suelen realizarse previo al análisis de muestras reales, debido a lo cual, conviene establecer claramente la diferencia.

2.3.1. Conceptos

CALIBRACIÓN DE UN EQUIPO DE MEDIDA, según el Vocabulario internacional de términos metrológicos (VIM) es el conjunto de operaciones que establecen, en condiciones especificadas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada o por un material de referencia, y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones.

La calibración determina las características metrológicas del instrumento o del material de referencia y se realiza mediante comparación directa con patrones de medida o materiales de referencia certificados. La calibración da lugar a un Certificado de Calibración y, en la mayoría de los casos, se fija una etiqueta al instrumento calibrado.

VALIDACIÓN DE UN METODO ANALÍTICO, según la norma ISO 17025 consiste en la confirmación mediante el examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares, para un uso específico previsto.

VERIFICACIÓN DE UN EQUIPO DE MEDIDA, según VIM consiste en revisar, inspeccionar, ensayar, comprobar, supervisar, o realizar cualquier otra función análoga, que establezca y documente que los elementos, procesos, servicios o documentos están conformes con los requisitos especificados.

MÉTODOS NORMALIZADOS, según la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 son métodos desarrollados por organizaciones reconocidas y aceptados por el sector técnico en cuestión, en

la bibliografía de referencia (libros, revistas científicas, congresos científicos, etc.) o los especificados por los fabricantes de los equipos. Los métodos publicados en normas (UNE, EN, ISO, etc.), por Laboratorios de Referencia o en documentos reglamentarios serán considerados como métodos normalizados a todos los efectos

MÉTODOS BASADOS EN MÉTODOS NORMALIZADOS (NO NORMALIZADOS), según la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 son los métodos descritos en procedimientos internos del laboratorio, que están claramente basados en métodos normalizados por lo que su validez y adecuación al uso se justifican principalmente por referencia al método normalizado.

MÉTODOS DESARROLLADOS POR EL LABORATORIO, según la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 son aquellos métodos distintos de los anteriores desarrollados por el propio laboratorio.

2.3.2. Calibración

Cuando se utilizan equipos de medición de manera continua, la exactitud y la precisión de la medición varían gradualmente a causa del desgaste de sus partes o bien causado por interferencias debidas a la acumulación de sales, organismos o mugre, por lo que es necesario validarlas por medio de una calibración y corregirlas, si es necesario.

Durante la ejecución de los programas de calibración se efectúan diferentes tipos de calibraciones cuya complejidad y aplicación pueden variar en función de las circunstancias y de los objetivos establecidos. Sin embargo, es importante que en las calibraciones se consideren los siguientes aspectos:

- Trazabilidad de los estándares o materiales de referencia: concepto fundamental que debe considerarse en los programas de calibración. Según la Organización Internacional para la Estandarización (ISO 9001:2008 Y LA ASME 18001), se define trazabilidad como: *“propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que ésta pueda ser relacionada con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas incertidumbres determinadas”*.
- Procedimientos establecidos: La calibración de los equipos puede ser realizada dentro de la propia empresa (interna), o contratada a organismos externos de reconocida garantía (externa).

Calibración Interna, la propia empresa dispone de procedimientos de calibración que describen las operaciones a desarrollar para la calibración de sus equipos. Estos son emitidos por el Sistema de Calibración Industrial (S.C.I.) o elaborados por la propia empresa basándose en las recomendaciones del WEEC-19 u otras normas o recomendaciones nacionales y/o internacionales, teniendo en cuenta los requisitos exigibles como son:

- Relación con patrones oficiales.

- Operaciones de comparación con estos patrones.
- Operaciones de calibración.
- Condiciones ambientales de calibración (temperatura, humedad...).
- Etc.

Como consecuencia de la realización de una calibración interna, se emitirá un certificado/informe de calibración, pudiendo utilizar el formato que aparecerá al final de cada procedimiento específico de calibración donde se registrarán los datos y condiciones de la misma. Asimismo se etiquetará el equipo con una etiqueta, la cual indicará la conformidad de la misma y en ella constará el certificado/informe de calibración que la validó así como la fecha en que se realizó la calibración y la fecha de su próxima calibración.

Se adjuntará en lugar visible, una etiqueta que indicará la conformidad del mismo. Es admisible no adjuntarla si no hay sitio, pero si existirá la identificación del equipo.

Calibración Externa, En caso que el equipo deba ser calibrado por un organismo externo, se exigirá el correspondiente certificado, el cual deberá incluir como mínimo los datos reflejados en el modelo de certificado. También suministrará una etiqueta similar a la indicada en apartado anterior.

El Departamento de Calidad es responsable de establecer un programa de calibración para todos los equipos, atendiendo a lo indicado en las especificaciones respectivas. Para fijar la periodicidad se debe tener en cuenta una serie de factores, como por ejemplo:

- Las instrucciones del fabricante.
- La experiencia adquirida.
- Grado de precisión.
- Frecuencia de utilización del equipo.
- Condiciones de uso.
- Referencias de otras calibraciones.
- Las características propias del equipo, etc.

Para efectuar la calibración de los equipos se cuidará que afecte lo menos posible a los procesos de medida que controla, pero siempre respetando los plazos fijados. En el caso de existir varios equipos del mismo tipo, se procurará que no coincidan los momentos de calibración de todos, para tener siempre alguno en perfectas condiciones disponible.

- Documentación de los resultados: Las calibraciones de los equipos efectuadas deben quedar documentadas, anotándose como mínimo en un diario o ficha:

Fecha – operador - condiciones ambientales – observaciones - controles o verificaciones - datos y resultados

Los datos y registros deben archivar de forma que posibilite, siempre que sea necesario, realizar la reconstrucción de los cálculos. Es recomendable incluir gráficos, líneas de ajuste, resultados de pruebas realizados o parámetros obtenidos, etc. Después de cada calibración de un equipo de medida directa debe emitirse un certificado de calibración en el que figure, como mínimo:

- Identificación del equipo calibrado (código, denominación, nº de serie)
- Referencia del certificado de calibración
- Fecha de calibración
- Procedimiento de calibración
- Patrones de calibración o materiales de referencia
- Condiciones ambientales
- Resultados e incertidumbres
- Persona que efectuó la calibración y firma

Los certificados de calibración externa de patrones o equipos deben ser emitidos por laboratorios de calibración, preferentemente acreditados, que aseguren la trazabilidad a patrones nacionales o internacionales reconocidos e incluyan información sobre las medidas realizadas y las incertidumbres asociadas.

Cuando se trate de verificaciones o comprobaciones de un equipo el certificado de verificación tendrá características similares al de calibración y deberá servir para acreditar que el equipo o el sistema de medida funciona correctamente y que cumple especificaciones.

Notas:

1.- Los sensores ópticos presentados en el Capítulo 3 y descritos con más grado de detalle en los anexos, son relativamente compactos y difíciles de manipular si no se posee de una instalación adecuada donde poder chequearlos, por ello, y pese a que se han realizado pruebas con patrones de referencia, curvas de calibrado y calculado su desviación estándar, no se re-ajustan mecánicamente, sino que se ha realizado un re-cálculo de los resultados obtenidos, es decir una corrección de los datos, no del sensor. Así pues no podría hablarse de calibración, sino más bien de “una verificación” al estado del mismo.

2.- Por el contrario, los equipos de laboratorio y el sensor químico empleado, (auto-analizador de nutrientes), también detallados en el Capítulo 3 y anexos, si han sufrido un completo proceso de calibración, dado que si se ha realizado la comparación de un estándar de medición, o de un equipo, con un estándar o equipo de mayor exactitud, para la detección y cuantificación de las imprecisiones, reportándolas o eliminándolas mediante un ajuste (EPA, 2008).

Puede decirse, por tanto, que la calibración es la actividad de control de calidad más importante dentro de la medición, ya que establece la relación del valor medido obtenido por un equipo con un valor convencionalmente real, dando validez y trazabilidad a la medición.

2.3.3. Validación del método

Este proceso, implica el cálculo de una serie de parámetros típicos, los cuales se describen brevemente a continuación:

- Selectividad: según la IUPAC, es la capacidad de un método para cuantificar exactamente un analito en presencia de interferencias.
- Linealidad: según la ICH, es la capacidad de un método analítico de producir resultados que sean directamente o por medio de una transformación matemática definida, proporcionales a la concentración de analito en la muestra.
- Límite de detección, según EURACHEM, se distingue entre
 - LD: menor concentración de analito en una muestra de ensayo que puede ser confiablemente distinguida del blanco.
 - LQ: menor concentración de analito en una muestra que puede ser determinada con un aceptable nivel de incertidumbre.
- Precisión, según VIM 2008, es el grado de concordancia entre resultados obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto o de objetos similares, bajo condiciones especificadas.
- Errores aleatorios y sistemáticos, según VIM 2008:
 - Error de medición: diferencia entre el resultado de una medición y un valor de referencia.
 - Error aleatorio: componente del error de medición que, en mediciones repetidas, varía de forma impredecible.
 - Error sistemático: componente del error de medición que en mediciones repetidas, permanece constante o varía de forma predecible.
- Veracidad, según VIM 2008, es el grado de concordancia entre el promedio de un número infinito de resultados y un valor de referencia.
- Rango según IUPAC, es el intervalo de concentraciones de analito dentro del cual se puede considerar al método validado.
- Robustez, según ICH, es una medida del procedimiento analítico, y consiste en la capacidad de mantenerse sin cambios ante pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método, lo cual garantiza cierto grado de confiabilidad durante el uso normal.
- Incertidumbre de medición, según GUM, está asociado al resultado de una medición, y caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando.

El proceso de validación debiera ser aplicado sobre todos los tipos de métodos, normalizados o no, nuevos métodos que se diseñen o desarrollen (métodos internos) y a las ampliaciones y/o modificaciones de los normalizados, sin embargo, algunos laboratorios emplean métodos obtenidos de bibliografía y no llegan a realizar este proceso.

2.3.4. Verificación del equipo y del método

Consiste en poner a prueba al equipo y al método elegido es decir, el equipo se pone a prueba con una serie de patrones de concentración conocida, dentro del rango medición. Con los valores obtenidos, se construye una curva de calibrado que informa del grado de desviación estándar de los patrones (diferencia entre el valor teórico y el valor esperado), sabiéndose así si el equipo continua o no estando calibrado.

La metodología se verifica, comprobando que el equipo es adecuado para un fin concreto, lo cual no tiene que por que dar problemas, si no se modifican ninguna de las variables que entran en juego (muestreo, almacenamiento, protocolo de extracción/tratamiento y equipo de medida). Para ello suelen emplearse réplicas de muestras ya analizadas, cuya concentración es conocida.

2.4. Metodologías de análisis de la instrumentación de laboratorio

La comunidad científica, emplea en la mayoría de los casos, procedimientos de muestreo y metodologías de análisis estandar, creadas por comités o grupos de expertos, tales como **JGOFs Protocols** (conjunto de técnicas de análisis y/o estrategias de medición, que surgen de la necesidad de estudiar el flujo mixto del océano global, para así caracterizar el estado biogeoquímico del océano), **WOCE** (Procedimientos para el muestreo hidrográfico) o **EPA**, (Agencia de Protección Medioambiental: monitorización y evaluación de la calidad del agua).

Sin embargo, son muchos los grupos que realizan modificaciones sobre las genéricas, tratando de aportar mejoras, dependiendo del equipamiento que posean y la sensibilidad que sean capaces de alcanzar con sus equipos.

A continuación se citan, las metodologías más usadas por la comunidad científica, por equipo y parámetro.

2.4.1. Determinación de la clorofila

❖ EQUIPO: Fluorómetro

Welschmeyer, N.A. (1994) Fluorometric Analysis of Chlorophyll a in presence of Chlorophyll b and Phaeopigments. *Limnol. Oceanog.* 39 (8), 1985-1992.

Strickland, J.D.H., and T.R. Parsons. 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Fish. Res. Board Can. Bull.* 167, 2nd ed. 310pp.

Handbook of methods for the analysis of Oceanographic parameter at the Cariaco times-series station. 2011, method 13 p79.

❖ **EQUIPO: Espectrofotómetro UV-V**

Aspha 1998, Standard Methods 10200H.

❖ **EQUIPO: HPLC**

S. W. Jeffrey, S. W. Wright and M. Zapata. Recent advances in HPLC pigment analysis of phytoplankton. Mar. Freshwater Res., 1999, 50, 879-96.

Wright, S. W., and Jeffrey, S. W. (1997). High-resolution HPLC system for chlorophylls and carotenoids of marine phytoplankton. In *Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods*. (Eds S. W. Jeffrey, R. F. C. Mantoura and S. W. Wright.) pp. 327-60. (UNESCO:Paris.).

2.4.2. Determinación del oxígeno

❖ **EQUIPO: Tilulador o valorador automático**

Handbook of methods for the analysis of Oceanographic parameter at the Cariaco times-series station. 2011, method 5 p29.

Winkler, APHA-AWWA-WPCF, 1975; EPA, 1979

Culberson, C.H. (1994) Dissolved oxygen. In *WOCE Operations Manual. Volume 3: The Observational Program. Section 3.1: WOCE Hydrographic Program. Part 3.1.3;*

WHP Operations and Methods. WHP Office Report WHPO 91-1/WOCE Report No. 68/91.

❖ **EQUIPO: Sensor óptico**

Xu-dong Wang and Otto S. Wolfbeis. 2014. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2014,43, 3666.

❖ **EQUIPO: Espectrofotómetro**

Broenkow, W.W. y J.D. Cline. 1969. Colorimetric determination of dissolved oxygen at low concentrations. *Limnol. Oceanogr.*, 14:450-454.

2.4.3. Determinación de los nutrientes

❖ EQUIPO: Autoanalizador de flujo segmentado

Handbook of methods for the analysis of Oceanographic parameter at the Cariaco times-series station. 2011, method 12 p12.

- Silicato

Koroleff, F. (1983b) Determination of dissolved inorganic silicate. In Methods of Seawater Analysis. K. Grasshoff, A. Ehrhardt and K. Kremling (eds), Verlag Chemie, 175-180.

- Nitrato+nitrito

Woods, E.D., et al. F.A.J. Armstrong, F.A. Richards (1967) Determination of nitrate in seawater by cadmium-cooper reduction to nitrate. J. Mar. Biol. Ass. U.K., 47, 31-43.

Strickland, J.D.H., Parsons (1972). A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, 167 pp.

Nydahl, F. (1976). On the optimum conditions for the reduction of nitrate by cadmium. Talanta, 23, 349-357.

Garside, C. (1993). Nitrate reductor efficiency as an error source in seawater analysis. Mar. Chem., 4(1), 25-30.

- Fosfato

Koroleff F. (1983a). Determination of dissolved inorganic phosphate. In methods of Seawater Analysis. K. Grasshoff, A. Ehrhardt and K. Kremling (eds), Verlag Chemie, 126-129.

Murphy J, J.P. Riley (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, 27, 31-36.

Riley, J.P., J.P. Skirpow (1975) The Micronutrient Element. Chemical Oceanography, 2, 245-297.

Strickland, J.D.H., Parsons (1972) A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, 167 pp.

❖ EQUIPO: Espectrofotómetro UV-V

J. D. H. Strickland, Timothy Richard Parsons. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, 1972 - 310 pp.

Justyna Jonca, Violeta León Fernández, Danièle Thouron, Aurélien Paulmier, Michelle Graco, Véronique Garcon 2011. Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method. *Talanta* 87 (2011) 161–167.

CAPITULO 3. CONTRIBUCIONES A LA INSTRUMENTACIÓN TRADICIONAL Y OPERACIONAL

3.1. Introducción

La Oceanografía, ciencia encargada del estudio de todos los procesos que se producen en mares y océanos, ha recurrido siempre a la observación directa y/o indirecta de los fenómenos naturales, como medio para tratar de aprender/entender lo que ocurría. Es por esto que los medios con los que se ha podido trabajar y/o usar, han estado en constante evolución, pues cada vez se han exigido mejores prestaciones, que han desencadenado un amplio desarrollo de prototipos y puesto a disposición de los investigadores un amplio abanico de opciones.

En particular, la *Oceanografía Química*, busca modelos de instrumentación cada vez más ligeros y económicos pero a la vez de robusta fiabilidad y precisión, que permitan conocer las variables que determinen la composición del agua de mar. La elección de dicha instrumentación, es casi tan importante, como el mantenimiento de la misma, pues el agua de mar es una matriz muy compleja que deteriora en poco tiempo muchos de los materiales que constituyen dicha instrumentación, si se expone a un contacto directo prolongado en el tiempo. Es en esta línea en la que se ha planteado el trabajo de tesis, aportando:

- “Metodologías paso a paso”, científicamente validadas para obtención de un dato de calidad representativo de la realidad.
- Una alternativa en la detección temprana de hidrocarburos, con el dispositivo presentado, que permita descartar instrumentaciones más sofisticadas.

Para ello se plantea un “*Diseño Experimental*” basado en trabajos de campo, experimentos de calibración/verificación y desarrollo de un sistema, encaminado a aceptar/rechazar las aproximaciones de partida de esta tesis (capítulo 1), aplicándose el “*Método Científico*” extraído de la obra de René Descartes (*El discurso del Método*) que es origen del Método Científico Moderno, sobre el que Popper (1902-1994) postuló sus teorías, tras proponer una serie de mejoras para su comprensión a los tiempos actuales o T. Kuhn (1922-1996) usó para la publicación del libro: *La estructura de las revoluciones científicas*.

El método de R. Descartes consta de cuatro reglas:

1.- Regla (Evidencia) : «No admitir jamás como verdadero cosa alguna sin conocer con evidencia que lo era: es decir, evitar con todo cuidado la precipitación y la prevención, y no comprender en mis juicios nada más que lo que se presentara tan clara y distintamente a mi espíritu que no tuviese ocasión alguna para ponerlo en duda».

2.- Análisis: «Dividir cada una de las dificultades que examinase en tantas partes como fuera posible y como requiriese para resolverlas mejor»

3.- Síntesis: «El tercero, en conducir por orden mis pensamientos, comenzando por los objetos más simples y más fáciles de conocer para ascender poco a poco, como por grados, hasta el conocimiento de los más compuestos, suponiendo incluso un orden entre los que se preceden naturalmente unos a otros».

4.- Comprobación/Conclusión: «Y el último, en realizar en todo unos recuentos tan completos y unas revisiones tan generales que pudiese estar seguro de no omitir nada». Se trata de comprobar y revisar que no haya habido error alguno en todo el proceso analítico-sintético. La comprobación intenta abarcar de un solo golpe y de manera intuitiva la globalidad del proceso que se está estudiando. Se parte de la intuición y a ella se vuelve.

Pese a su antigüedad, no hay duda de que estas cuatro reglas continúan influenciando sobre los métodos actuales, marcando la evolución que ha de seguir cualquier investigación científica hasta la obtención de unos resultados y de unas conclusiones, que avalen el método.

3.2. Instrumentación Tradicional: método

Además de la instrumentación comentada en el capítulo 2, también se puede considerar instrumentación tradicional, a los equipos de sobremesa que se pueden encontrar en los laboratorios, tales como espectro-fluorómetros, espectrofotómetros, fluorómetros, cromatógrafo de líquidos (HPLC), cromatógrafos de gases (GC-MS), analizadores de nutrientes, valoradores de oxígeno,..., etc. y que este caso, ha sido empleada a bordo de buques oceanográficos para la medida in situ de muestras de agua de mar.

Ahora bien, según el parámetro y la metodología que se vaya a usar, el equipo puede sufrir modificaciones respecto al modelo comercial genérico, con el objeto de conseguir que la medida sea lo más precisa posible, y en consecuencia el dato de calidad.

3.2.1 Parámetros analizados

Concretamente, entre el 2004 y el 2014, se han realizado varias campañas oceanográficas, de las que se ha extraído datos de temperatura, salinidad, clorofila, pH, nutrientes, turbidez, oxígeno, pigmentos, hidrocarburos y metales. En todas ellas, se han seguido los mismos protocolos de muestreo y análisis (previamente establecidos), obteniéndose datos de calidad con los que se ha logrado publicar en revistas de reconocido interés científico.

Sin embargo, la tendencia actual, marca la línea de trabajo a seguir, y en este caso, ha tendido a disminuir los periodos de embarques y a aumentar el número de lanzamientos de dispositivos (tripulados o no) y/o el número de plataformas flotantes usadas, con lo que la instrumentación de laboratorio ha quedado desplazada a un segundo nivel, es decir, a la calibración y verificación de los sensores empleados en todos estos dispositivos de la oceanografía operacional.

El presente trabajo se centra solo en 3 parámetros de los 10 disponibles (clorofila, nutrientes y oxígeno), y con él se pretende defender la primera de las hipótesis de partida: *“Necesidad de realizar operaciones de mantenimiento sobre los equipos previo su uso”*.

A continuación se pasa a definir cada uno de los parámetros analizados:

Clorofila-a: determinar su concentración en el mar permite una estimación indirecta de la concentración de fitoplancton y de los procesos de actividad biológica. Los organismos que contienen clorofila se encuentran en la base de la cadena alimenticia marina, por lo que la determinación de concentraciones de clorofila-a es uno de los índices claves de monitoreo de la población de fitoplancton y de la salud de nuestro sistema natural. La medición de clorofila-a puede ser utilizada además como instrumento de vigilancia en los procesos de eutrofización.

Nutrientes: su concentración en aguas superficiales, es imprescindible para el fitoplancton, dado que interviene en la fotosíntesis, incorporándose en sus tejidos, o partes blandas de las plantas. Algunas especies, almacenan sílice en partes duras externas, utilizadas como esqueleto para contener material celular. El fitoplancton al ser consumido por otros organismos, provee de energía y materia orgánica a su predador.

Al morir, los organismos se hunden hacia la zona más profunda y en su viaje hacia el fondo, las partes blandas son eventualmente degradadas por bacterias. Esta degradación o descomposición, devuelve el fósforo y el nitrógeno a sus formas solubles. La disolución de las partes duras silíceas re-solubiliza la sílice. Posteriormente, por procesos físicos, los nutrientes vuelven a la superficie volviendo a ser utilizados por el fitoplancton.

Oxígeno: mientras que los organismos terrestres viven en una atmósfera compuesta aproximadamente del 20% de oxígeno, los organismos acuáticos sobreviven con una cantidad de oxígeno considerablemente menor.

La concentración de oxígeno disuelto en agua está determinada 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. Los factores que influyen en la concentración son: la presión atmosférica, el contenido de sales en el agua, y la temperatura del agua.

3.2.2. Metodología de análisis.

En este apartado se describe la metodología de análisis empleada por parámetro, sin entrar a detallar los procesos de muestreo, preservación y almacenamiento o las condiciones de trabajo y medida de operación (precisión de muestreo/analítico), puesto que no es uno de los objetivos de esta Tesis, pero si se quiere conocer, puede encontrarse en varias publicaciones y tesis. A modo de ejemplo, se citan las siguientes:

- Rueda López María José. Determinación de mezclas finales de masas de agua, método multi-paramétrico estadístico y otros. Tesis Doctoral, 1999.
- Santana Pérez, M. Rosa. Nutrientes y termoclinas en la estación europea de series temporales oceánicas de canarias. Tesis Doctoral, 1999.

- Davenport, R.; Neuer, S.; Hernández-Guerra, A.; Rueda, M.J.; Llinás, O.; Fischer, G. and Wefer, G. Seasonal and interannual pigment concentration in the Canary Islands region from CZCS data and comparison with observations from the ESTOC. *Int. J. Remote Sensing*; 20 (7): 1419-1433; 1999.
- Neuer, S.; Cianca, A.; Helmke, P.; Freudenthal, T.; Davenport, R.; Meggers, H.; Knoll, M.; Santana-Casiano, M.; González-Dávila, M., Rueda, M.J. and Llinás, O. Biogeochemistry and hydrography in the eastern subtropical North Atlantic gyre. Results from the European time-series station ESTOC. *Progress In Oceanography*, Volume 72, Issue 1, January 2007, Pages 1-29; 2007.

Dicho esto, se pasa a describir las metodologías de análisis por parámetro, explicando en pocas palabras, lo que se hace desde que se toma la muestra de agua de mar hasta que se obtiene el resultado, entrándose también a comentar casos prácticos de análisis para cada uno de ellos.

- **Clorofila-a**

Fundamentos del Método: Metodología descrita en Parsons et al., (1984) aplicando las ecuaciones de Jeffrey y Humphrey (1975). A partir de 1995 la determinación de pigmentos se realiza mediante análisis fluorométrico según la metodología descrita por Welschmeyer (1994).

Una muestra de agua de mar se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio sobre el cual se retienen las partículas en suspensión. Entre estas partículas se encuentran organismos del fitoplancton los cuales poseen pigmentos clorofílicos como clorofila a y feopigmentos. La extracción de los pigmentos presentes en las células se realiza usando acetona como agente disolvente. A continuación se coloca en un fluorómetro donde los pigmentos de las algas se excitan con luz de longitud de onda azul, emitiendo fluorescencia con longitud de onda roja. La fluorescencia se detecta por medio de un fotomultiplicador.

Equipo de laboratorio: Fluorómetro Turner 10AU-00 y espectrofluorómetro 8452 Hewlett Packard

Material: Material de vidrio, pipeta, albal, y patrón de calibración (ampolla de extracto seco de clorofila-a, 1mg). El disolvente a preparar es acetona 90% (agua Milli-Q + acetona PA).

Procedimiento: consta de varias etapas:

- 1.- Se disuelve todo el patrón comercial de referencia en 500ml de acetona al 90% y se mide por espectro-fluorometría para conocer la concentración exacta (ley de Beer). Este patrón se conoce como patrón primario (PP) y a partir de él se prepararán otros patrones más diluidos.
- 2.- Dependiendo de los valores propios en la zona para el parámetro en cuestión, se calculan y preparan concentraciones para 6 o 7 patrones (a partir del PP). Los patrones serán preparados en matraces de 250 ml o menos, puesto que se degrada con facilidad (evaporación y destrucción de la célula).
- 3.- Se miden los blancos

4.- Se comprueban por fluorimetría las concentraciones y se ajusta en caso de ser necesario la sensibilidad del equipo. Se vuelven a pasar de nuevo los patrones y se anotan sus valores.

5.- Se representa los valores reales y teóricos de los patrones, y se calcula una regresión lineal.

Análisis de muestras reales: para medir una muestra real se necesita un tren de filtración y una bomba de vacío.

Dependiendo del tipo de agua (oligotrófica o eutrófica), el volumen a filtrar variará, pues interesa concentrar una determinada cantidad de pigmentos que pueda ser en primer caso, medida, y segundo lugar, empleada para caracterización de una zona en estudio.

Los estudios realizados de este parámetro en determinadas zona de Canarias (puntos concretos de estudio, de los que se tiene más de 20 años de datos), han determinado que para las aguas oligotróficas analizadas, es suficiente con la filtración de 500ml de agua de mar sobre un filtro (whatman 47mm), para la obtención de un valor cuantificable.

A continuación, dicho filtro se dobla cuidadosamente y se introduce en un tubo resistente al frío. Posteriormente se almacena en oscuridad, a una temperatura de -20°C hasta su análisis.

Para su extracción, se añaden 10 ml de acetona al 90% sobre el filtro y se deja 24h para que se extraiga todo el pigmento. Se mide en el fluorómetro y anotan varias lecturas con las que hacer la media.

Se calcula la concentración real a partir del volumen de muestra filtrado (500ml) y el volumen de extracción (10ml de acetona 90%).

$$\text{Creal Chl-a } (\mu\text{mol/l}) = \frac{(\text{media lecturas Cchl-a} (\mu\text{mol/l}) \times \text{volumen (ml) de agente extractor})}{\text{Volumen (ml) filtrado agua mar}}$$

Ecuación 1: Cálculo de la concentración real de clorofila-a

- **Oxígeno Disuelto**

Fundamentos del Método: La determinación química del oxígeno disuelto llevada a cabo está basada en la metodología propuesta por WOCE Operations Manual (1995), con orígenes en lo enunciado por Winkler (1888) y modificada por Strickland y Parsons (1972).

El oxígeno disuelto presente en la muestra reacciona con manganeso en un medio altamente alcalino generando un precipitado (MnO (OH)₂).

La muestra se acidifica a un pH entre 1,0 y 2,5 con lo cual se disuelve el precipitado y se libera yodo en cantidades químicamente equivalentes al contenido de oxígeno disuelto en la muestra original. El yodo liberado se valora utilizando una solución estándar de tiosulfato de sodio la cual convierte todo el yodo libre en yoduro. Con este método, cuatro moles de tiosulfato equivalen a 1 mol de oxígeno disuelto (Aminot and Chaussepied, 1983).

Equipo de laboratorio: Titrino (Methrom 785 y 798)

Material: Reactivos a preparar (R1-cloruro de manganeso, R2-solución alcalina de Ioduros, iodato potásico, ácido sulfúrico 50% y Tiosulfato como valorante), botellas calibradas de aproximadamente 125ml con tapón esmerilado, pipetas Eppendorf de 1ml y diverso material de vidrio.

Reactivos:

Cloruro de manganeso (R1): disolver 600 g de cloruro de manganeso tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en 1000 mL de agua destilada. Mantener a temperatura ambiente.

Solución alcalina de yoduro (R2): disolver 320 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 300 mL de agua destilada. Disolver 600 g de yoduro de sodio (NaI) en 300 mL de agua destilada mientras se calienta la solución. Mezclar las dos soluciones a temperatura ambiente y ajustar el volumen a 1000 ml.

Si las muestras poseen nitrito en cantidades $> 3 \mu\text{mol L}^{-1}$, añadir 10 g de azida de sodio (NaN_3) disueltos en 40 ml de agua destilada antes de ajustar el volumen. Mantener a temperatura ambiente.

Solución de ácido sulfúrico: diluir 500 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , $d = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$) en agua destilada. Ajustar el volumen a 1000 ml.

Solución estándar de tiosulfato (0,01 N): disolver 2,48 g de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en 1000 ml de agua destilada. Esta solución es bastante inestable, por lo que normalmente se suele añadir algún conservante para mantener por más tiempo y se almacena en frío mientras no se use.

Solución estándar de yodato de potasio (0,01 N). Secar el yodato de potasio (KIO_3) en una estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por una hora, enfriar en un desecador y pesar exactamente 0,3567 g. Disolver en agua destilada y ajustar el volumen a 1000 ml. Esta solución es estable indefinidamente si se evita la evaporación

Procedimiento: La preparación del valorante o standard (Tiosulfato sódico) así como el cálculo de la variable, consta de las siguientes etapas:

- 1.- Preparar cada uno de los reactivos en botellas de vidrio oscuras de 1l.
- 2.- Chequear comunicaciones del titrino, estado del electrodo, llenado de la cubeta de valorante e introducir etiquetas de la botella a analizar (volumen de botella, número, profundidad, etc.) en el software de uso. En el menú, buscar el método estándar y aceptar.
- 3.- Rellenar varias botellas con agua destilada y taparlas con cuidado de no dejar burbuja.
- 4.- Normalización del Tiosulfato: añadir 1ml de R2 y 1ml de R1. Tapar la botella y agitar. Añadir 10ml de iodato potásico y verter en un Erlenmeyer. Guardar en la oscuridad durante al menos 5-10 min. Analizar con el titrino, anotando el volumen necesario que hay que añadir para conseguir el cambio de color.

Repetir la secuencia hasta conseguir tres medidas idénticas de tiosulfato con las que poder considerarlo representativo de la botella.

5.- Una vez definida esta variable, se introduce la variable en el equipo y queda listo para el análisis de muestras reales.

Análisis de muestras reales: consta de varias etapas, las cuales se resumen a continuación:

1.- Una vez se tiene la muestra de agua de mar, se debe de añadir de inmediato dos fijadores (R1 y R2), para impedir que se degrade el oxígeno que haya presente. Agitar enérgicamente y esperar hasta que se sedimente una capa en el fondo de la botella.

2.- Añadir 1ml de ácido sulfúrico y agitar hasta conseguir homogeneizar de nuevo el volumen.

3.- Valorar con el estándar calculado, hasta conseguir el cambio de color (en este caso el titrino es capaz de hacerlo automáticamente al igual que el cálculo de la concentración de oxígeno presente). Anotar el volumen en ml empleado.

4.- Calcular la concentración de oxígeno con la ecuación:

$$\text{Concentración de Oxígeno (ml/l)} = \frac{[(559,8 \times \text{volumen Tiosulfato})/1,7]}{\text{Volumen botella-2}}$$

Ecuación 2: Cálculo de la concentración de oxígeno

- **Nutrientes: nitrato y nitrito**

Fundamentos del Método: esta metodología, aplicada al análisis de nutrientes inorgánicos en agua de mar, se encuentra recogida como tal en los manuales genéricos (Strickland y Parsons, 1972; Grasshoj J. el al., 1983; etc.).

El análisis de flujo continuo (AFC) es un método automatizado de análisis de nutrientes en el cual se utiliza un Skalar San Plus II o sistema equivalente, equipado con una bomba peristáltica de varios canales. El AFC disminuye el error técnico, al tratar las muestras y los estándares de manera similar mejorando la precisión en la adición de los reactivos. La introducción de burbujas de aire en el flujo (flujo segmentado) reduce la interacción de muestras adyacentes y mejora la incorporación de los reactivos con el flujo de la muestra. El flujo segmentado pasa a través de un sistema de serpentinas de vidrio donde la mezcla ocurre. La mezcla reactivo-muestra reacciona químicamente para producir un compuesto coloreado cuya absorción de luz es aproximadamente proporcional a la concentración del nutriente en la muestra. Dicha absorción se mide a través de un colorímetro situado al final del sistema de flujo continuo.

Equipo de laboratorio: Auto-analizador de flujo continuo segmentado, marca skalar.

Material: Químicos para elaboración de patrones y reactivos, columna reductora de Cd, agua milli-Q, balanza de alta precisión, material de vidrio, tubos de muestreo y accesorios propios del skalar.

Procedimiento: para calibrar el canal de NO₃ Y NO₂ se debe de:

- 1.- Limpiar con abundante agua y solución de lavado, hasta conseguir una buena línea base.
- 2.- Preparar patrones primarios de ambos parámetros (10000micromol/l), a continuación unos secundarios (1000micromol/l) y en último lugar unos terciarios (0,5-30micromol/l para los nitratos y de 0,5 -10micromol/l para los nitritos. Estos últimos son del rango de las muestras a analizar (valores extremos).
- 3.- El equipo posee un software específico, en donde ha de especificarse, numero de patrones, concentración de las mismas, sensibilidad del canal, tipo de calibración...etc.
- 4.- Se anota los valores del colorímetro con agua y con los reactivos preparados (debiéndose de observar variación en la lectura de ambos).
- 5.- Se pasan los patrones para ambos patrones y se obtienen sus curvas de calibrado, con las que deducir si el equipo está o no adecuado para su uso.

Análisis de muestras reales: las muestras tomadas, se conservan congeladas hasta su análisis, evitando así posibles pérdidas de concentración o deterioro de las mismas. Una vez el equipo esté calibrado, se introduce las muestras en los viales del auto-muestreador y se inicia el análisis. No requiere de ninguna adición, únicamente de una o varias diluciones en caso de estar muy concentradas.

3.2.3. Resultados

- **Clorofila-a**

Resultados tanto de la calibración del equipo como de los obtenidos con muestras reales.

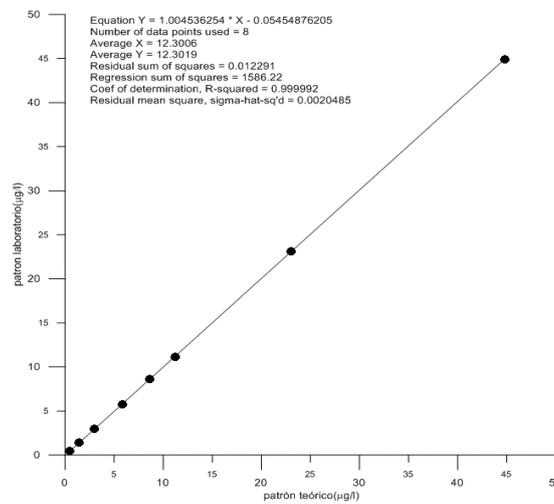
Nºpatrón (Concentración Teórica)	1ºmedida	2ºmedida	3ºmedida	4ºmedida	media	Desviación estándar	Cchla
P1(0,485)	0,486	0,447	0,534	0,391	0,46	0,060	0,00929
P2(1,45)	1,47	1,35	1,29	1,53	1,41	0,109	0,0282
P3(2,96)	2,96	2,87	3,08	3,01	2,98	0,088	0,0596
P4(5,85)	5,74	5,68	5,85	5,76	5,75	0,070	0,11515
P5(8,64)	8,64	8,61	8,69	8,42	8,59	0,118	0,1718
P6(11,2)	11,2	11	11,3	11,2	11,175	0,125	0,2235
P7(23,02)	23,2	23	22,8	23,4	23,1	0,258	0,462
P8(44,8)	44,9	45,4	45	44,5	44,95	0,369	0,899

Tabla 2: medidas de patrones, media, desviación y cálculo de la concentración real de clorofila

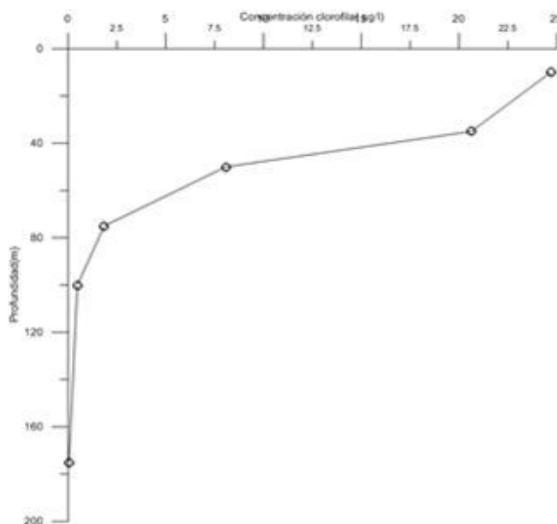
Prof(m)	1ºmed	2ºmed	3ºmed	4ºmed	media	Desviación estándar	Cchla
175	0,02	0,073	0,259	0,02	0,037	0,030	0,0004
100	0,64	0,503	0,315	0,4485	0,47662	0,1345	0,0090
75	1,89	1,97	1,88	1,67	1,8525	0,1281	0,0334
50	8,25	8,1	7,9	8,03	8,07	0,1458	0,1606
35	20,6	20,4	20,7	20,8	20,625	0,1707	0,4160
10-5	24,4	24,7	24,8	24,9	24,7	0,2160	0,4980

Tabla 3: medidas de las muestras de la campaña P368 (estación 2), media, desviación y cálculo de la concentración real de clorofila-a

Ejemplo de recta de calibración del fluorómetro Turner 10AU-000 (Fig.5a)



Ejemplo de un perfil vertical de oxígeno. Campaña P368, estación 2 (Fig.5b)



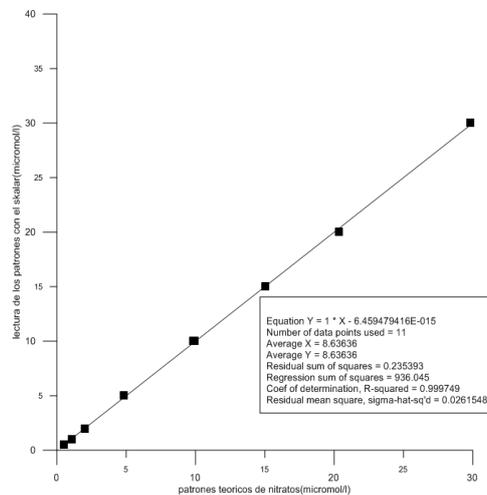
- **Nutrientes**

Resultados de la curva de calibración de patrones preparados en laboratorio para el canal de nitratos en el rango comprendido 0,5-30 /l (Tabla 4), representación de la recta de calibrado (Figura 6a) y de la reproducibilidad de la medida (Figura 6b).

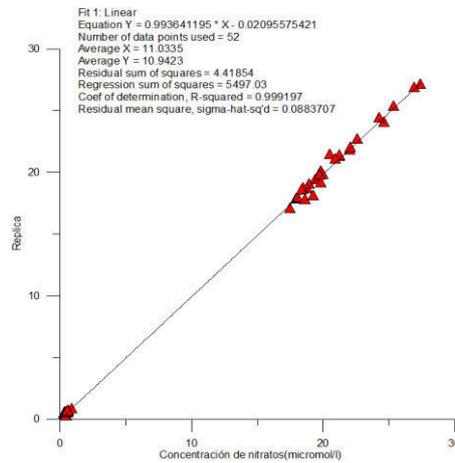
"Position"	"Type1"	"Identity1"	"NO3H micromol/L"	"Height NO3H"	"Corr.Ht NO3H"
"WT"	"IW"	"agua"	0.335482893957	1785	0
"ST11"	"T"	"Tracer"	30.77441411805	9117	7330
"ST8"	"D"	"drift"	10.316617704324	4192	2404
"Wt"	"W"	"wash"	0.3354828939579	1790	0
"ST1"	"S1"	"patron 0,5No3"	0.51345131887951	1830	43
"ST2"	"S2"	"patron 0,5no3"	0.48375808875157	1820	36
"ST3"	"S3"	"patron 1no3"	1.0565113226225	1955	174
"ST4"	"S4"	"patron 1no3"	1.068442554354	1955	177
"ST5"	"S5"	"patron 2no3"	2.0404280546627	2186	411
"ST6"	"S6"	"patron 5no3"	4.816686866129	2851	1079
"ST7"	"S7"	"patron 10 no3"	9.8345144340827	4055	2288
"ST8"	"S8"	"patron 10no3"	9.9475108729304	4079	2315
"ST9"	"S9"	"patron 15no3"	15.042385061699	5301	3542
"ST10"	"S10"	"patron 20 no3"	20.363322079304	6577	4823
"ST11"	"S11"	"patron 30 no3"	29.832989346585	8850	7104
"ST8"	"D"	"Drift"	10.297877894778	4155	2399
"Wt"	"W"	"Wash"	0.3354828939579	1753	0

Tabla 4: resultados de la calibración de canal de NO₃ con el analizador de nutrientes, altura de pico respecto de la línea base y corrección automática de la altura.

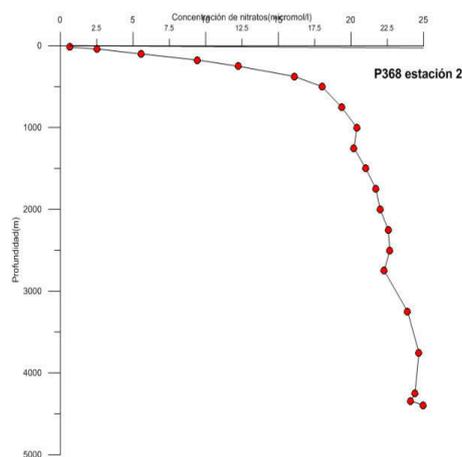
Ejemplo de recta de calibración obtenida con el Autoanalizador de nutrientes (skalar San Plus). (Fig.6a)



Reproducibilidad del canal de nitratos, obtenida para varias medidas de la misma muestra (Fig.6b)

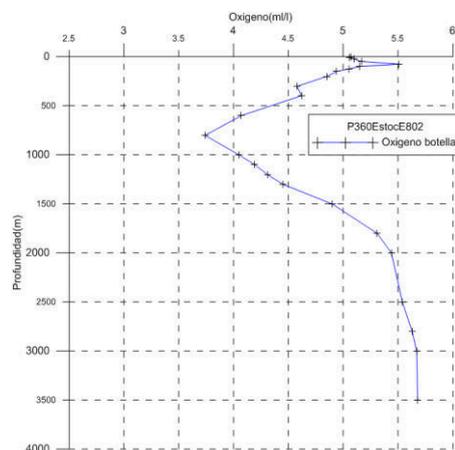


Ejemplo de un perfil vertical de nitratos (muestras reales). Campaña Poseidon 368 estación 2 (Fig.6c)



- **Oxígeno Disuelto**

Ejemplo de un perfil vertical de oxígeno (muestras reales). Campaña Poseidon 360, estación 802 (Fig.7).



3.2.4. Protocolo de actividades en un laboratorio. Gestión de los equipos de medida

Para el correcto funcionamiento de un laboratorio oceanográfico, ha de incluirse varias actividades a realizar en paralelo, al propio análisis, si se quiere garantizar el buen funcionamiento del mismo y la calidad de la medida. Estas actividades son voluntarias y han sido extraídas de normas ISO 9001 y/o 17025, manuales de buenas prácticas y las notas técnicas de prevención NTP 582. [200-206]

Se clasifican en cinco, y son dependientes entre sí:

1.- Control e Inventario

- Clasificación del material existente: material de uso general y material etiquetado por metodología y/o parámetro (a fin de evitar contaminaciones).
- Inventario y registro de químicos (fecha de compra, de caducidad, proveedor, calidad...etc.).
- Gestión de los equipos de medición, es decir, la adquisición y recepción de los equipos, el inventario y la etiqueta identificativa de los mismos, y los procedimientos de puesta en marcha y utilización.
- Libro de control e incidencias (sobre el que se realiza una serie de anotaciones al comienzo de cada análisis, tales como condiciones atmosféricas de partida (T, humedad, luz...), nº de servicios técnicos realizados, cambio de fungibles, operatividad de los equipos, y cualquier incidencia negativa (rotura de filtros, obstrucción de la lente...etc.). Con todo ello se lleva un diario de la vida del equipo que ayuda a un mejor entendimiento del mismo, consiguiendo el máximo rendimiento de los elementos fungibles.
- Se poseerá de un material de control, capaz de reproducir la misma matriz que las muestras analizadas, teniendo en consideración propiedades tales como la temperatura, la turbidez, composición y color (participación en programas de intercalibración entre laboratorios), patrones certificados y patrones preparados a nivel interno), y debe de tener una mínima variación entre viales/tubos/ ya que una variabilidad excesiva puede ser malinterpretada como un error sistemático en el método o en el instrumento. A su vez, debe ser estable en el tiempo y estar disponible en cantidades lo suficientemente grandes como para que un mismo lote dure un número determinado de muestras, para evitar posibles errores que no sean sistemáticos.

2.- Análisis

- Uso de una técnica de análisis validada y en caso contrario obligación de validarla.
- Verificación del equipo de medida previo análisis de muestras y/o calibración si se estimase necesario. Esta operación se realizará siempre previo a la medida de cualquier muestra real, y hasta que no se obtenga una seguridad absoluta del estado del equipo, no se procederá a analizar ninguna muestra.

- La calibración y/o verificación de cada equipo (según el caso), estará debidamente detallada, en un documento escrito, que permita a cualquier técnico experto poder repetirla si lo considerara oportuno, pese a no ser el que lo hubiera hecho antes, incluyendo las fechas de las realizadas anteriormente o la planificación de las siguientes.
- Normas de cómo se ha de guardar los resultados (en papel y en formato digital siempre).

3.- Limpieza

- Procedimiento escrito de limpieza; qué material y reactivo debe emplearse y cuánto tiempo se ha de invertir en garantizar una completa desinfección, tanto del equipo, como del material empleado en el mismo.
- Cronograma de fechas establecidas para limpieza del equipo independiente de que haya o no muestras.

4.- Implantación y aplicación de un Plan de Mantenimiento

- Cambio de fungibles (dependiendo del nº muestras analizadas o de su tiempo de vida útil).
- Operaciones de chequeo rutinario para comprobación de su operatividad y comunicación.

5.- Elaboración de un Sistema de Calidad

- Debe incluir las políticas y objetivos, los procedimientos, las responsabilidades, los registros..., etc. relacionados con los equipos de medición.

3.3. INSTRUMENTACIÓN OPERACIONAL (in situ)

Desde hace varios años, la búsqueda por encontrar o desarrollar sensores capaces de medir in situ, aquellas especies químicas que intervienen en los procesos más importantes de la producción primaria (fotosíntesis y quimio-síntesis) y la respiración, se ha convertido en una prioridad para muchos grupos de investigación. Algunas de especies químicas clave son O₂, nutrientes (N y P), micronutrientes (metales), pCO₂, el carbono inorgánico disuelto (CID), pH, y sulfuro. ([31] Tommy S. Moore, Katherine M. Mullaugh, Rebecca R. Holyoke, Andrew S. Madison, Mustafa Yucel, and George W. Luther, 2009).

A la hora de adquirir un sensor, hay que tener en cuenta el uso que se le vaya a dar y en concreto en qué tipo de aguas se va a usar, para lo cual conviene hacer revisión bibliográfica de la zona de interés, dado que algunos sensores son válidos para solo un determinado ambiente oceánico, (dado sus limitaciones), mientras que otros por el contrario, se pueden utilizar en diferentes. Además también hay que tener en cuenta, que algunos se pueden utilizar in situ, mientras que muchos otros no, y requieren tomar la muestra de agua y analizar a posteriori, bien a bordo de un buque o en tierra, lo cual retrasa la medida, e implica considerar aspectos de conservación y almacenamiento de las mismas.

También es importante que posean las mejores prestaciones técnicas, es decir excelentes límites de detección, de precisión, selectividad, tiempo de respuesta, una gran gama de concentración dinámica, bajo consumo de energía, robustez, una pequeña variación de la respuesta del instrumento con la temperatura y presión, así como estar libres de problemas de ensuciamiento (biológicos, físicos, y química).

3.3.1. Revisión de técnicas y de la sensorica disponible

- **Oxígeno**

Una de las mediciones oceanográficas in situ más comunes junto a la salinidad y la temperatura, son las mediciones de O₂ disuelto, la cual se realiza principalmente por los siguientes tipos de sensor:

- Sensor polarográfico con electrodo tipo Clark o de pulso diferencial.
- Sensor galvánico.
- Sensor óptico, optode, de la casa Aandera.

Los polarográficos son aquellos que necesitan de un voltaje externo para que produzca la medida y pese a ser muy fiables, poseen importantes limitaciones, tales como su lentitud en los tiempos de respuesta, su susceptibilidad a la suciedad y la deriva del mismo. **Los galvánicos**, no necesitan de voltaje externo, dado que es la propia célula la que genera un voltaje suficiente como para efectuar la medida, sin embargo, poseen importantes limitaciones respecto a los polarográficos (menor duración, menor estabilidad, mayor contaminación del ánodo, mayor flujo de muestra para tener lecturas estables, ...etc.). **Los ópticos (optodes)** realizan la medida de la concentración de oxígeno por fluorescencia y se caracterizan porque tienen un tiempo de respuesta más rápido (depende del espesor de la membrana) que los polarográficos y que los galvánicos, además de ser estables durante largos períodos de tiempo, y no afectarles la profundidad.

Tengberg et al. (2006), [32] realizaron un estudio comparativo con gliders y encontraron que los optodes son además de muy precisos, fiable durante más de 20 meses. Martini et al. (2007)[33], realizaron un estudio a largo plazo con un optode y un polarografico en la bahía de Massachusetts y los resultados mostraron que ambas técnicas daban medidas comparables, que ambos eran susceptibles a la suciedad, pero que el electrodo tipo Clark consumía 17 veces más energía que la optode.

Otras técnicas que pueden medir O₂ incluyen técnicas de:

- Voltamperometría utilizando microelectrodos Au / Hg: Los microelectrodos Au / Hg son estables durante al menos dos meses, son resistentes a la contaminación biológica ([36]Luther et al. 2008, [35]Moore et al., 2007), y tienen buenas listas de distribución y precisión.
- Espectroscopía Raman y espectroscopia de masas: son sensores de varios analitos muy precisas que se pueden utilizar para medir O₂.

Vistas las técnicas más frecuentes para este parámetro en cuestión, solo quedaría por nombrar algunos de los sensores comerciales más usados en la determinación del oxígeno disuelto en agua de mar (Tabla 5):

Instrumento	Especificaciones técnicas
Greenspan D0300/DO1200	Membrana basada en la tecnología de la difusión de la célula. Electrodo galvánico (polarizado). Rango: 0-20ppm Resolución:<0,1% Tiempo de respuesta: <40min
RDO sensor In-Situ Inc. disuelto oxígeno	Sensor óptico Rango: 0 a 50 mg/L Precisión: ±0.1 mg/L from 0 to 8 mg/L ±0.2mg/L from 8 to 20 mg/L ±10% of reading from 20 to 50 mg/L Tiempo de respuesta: T90: <45 sec.; T95: <60 sec
Sensor de pulsos rápidos acoplado a sonda multiparamétrica YSI	Polarografía electroquímica Rango: 0 to 50 mg/L Resolución: 0.01 mg/L Exactitud: 0 to 20 mg/L ± 0.1 mg/L or 1% 20 to 50 mg/L ±15% 20 to 50 mg/L: ±15%
Sensor optode mod 3835 Aandera	Sensor óptico Rango: 0-500µM= 0 a 16mg/l Resolución:<1 µM Exactitud: <8 µM Tiempo de respuesta:<25s Sin protección estándar

Tabla 5.- Sensores comerciales más usados para la determinación del oxígeno disuelto en agua de mar.

([34] M. Mowlem, S. Hartman, S. Harrison and K. E. Larkin, 2008)

- Nutrientes

La productividad primaria y los procesos que dependen de ella, están limitados por la disponibilidad de nutrientes esenciales y/o micronutrientes. Los principales nutrientes incluyen las formas lábiles de N (nitrato, nitrito, amonio, urea), P (P-ortofosfato y especies orgánicas), y Si (ácido silícico) ([37] Daly et al., 2004).

Mientras que los métodos ópticos actuales son buenos para las regiones con altas concentración de nutrientes y bajas de clorofila (HNLC), para las regiones oligotróficas, donde los nutrientes se encuentran en el rango de los nano-molares, no lo son, al igual que tampoco lo son las técnicas tradicionales de UV-VIS acopladas a auto-analizadores o los sistemas de inyección de flujo (FIA) (ver[37] Daly et al., 2004, [38] Estela and Cerda 2005, [39]Gray et al. 2006, [40]Patey et al. 2007, [41]Rimmelin-Maury et al. 2007). Solo el uso de guías de onda de núcleo líquido basado en la detección colorimétrica por sistemas de inyección de flujo (FIA) ofrece medidas adecuadas en el océano oligotrófico.

Existe también la técnica del ion selectivo, ISEs, la cual es capaz de medir iones libres en el laboratorio, sin embargo, aún no se dispone de la versión portátil.

Algunos ejemplos de sensores comerciales poseedores de las técnicas anteriormente descritas, se muestran a continuación (tabla 6):

Instrumento	Especificaciones generales y técnica																																																				
SATLANTIC SUNA V2 Deep SUNA ISUS V3	<p>Espectroscopia UV. Determinación de nitrato en tiempo real. Límite de detección 0.5 µM (FW o SW con T/S corrección) 2.0 µM (SW 0-40 psu) Rango de detección 3000 µM (10 mm de longitud de recorrido) 4000 µM (5 mm de longitud de recorrido) Precisión ± 2 µM (± 0.028 mg/l-N) o ± 10% de la lectura Aplicaciones: Especialmente diseñado para mediciones de zonas costeras, lagos y aguas superficiales.</p> <p>Espectroscopia UV. Determinación de nitrato en tiempo real. Límite de detección 0.5 µM (SW con T/S corregida) 2.0 µM (SW procesada) Rango de detección 3000 µM Precision mayor de ± 2 µM (±0.028 mg/l-N) or ± 10% de la lectura Aplicaciones: especialmente diseñado para integración en AUV y monitorización a grandes profundidades.</p> <p>Espectroscopia UV. Determinación de nitrato en tiempo real. Precisión: ± 2 µM (0.028 mg/l) o ± 10% de la lectura, (el que sea mayor). Rango de detección: 0.5 a 2000 µM *(0.007 a 28 mg/l-N) Aplicaciones: Nitrato de vigilancia a largo plazo ;Evaluación de la calidad del agua en los estuarios y ambientes costeros ;Estudios de carga de nutrientes de agua dulce Evaluación TMDL de cuencas ;Predicción Proliferación de fitoplancton ;Monitoreo de aguas residuales</p>																																																				
Sub-Chem System Inc APNA Chem Fin Nutrient Marchem Analyzer	<p>Espectroscopia de fluorescencia con químicos 3, 4, o 5 canales analíticos</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Nutrientes</th> <th>Nitrito</th> <th>Nitrato</th> <th>Fosfato</th> <th>Silicato</th> <th>Hierro(II)</th> <th>Amonio</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Rango 1 (µM)</td> <td>0.05-50</td> <td>0.05-50</td> <td>0.05-50</td> <td>0.15-170</td> <td>0.05-50</td> <td>0.01-15</td> </tr> <tr> <td>Rango 5 (µM)</td> <td>0.02-11</td> <td>0.02-11</td> <td>0.02-14</td> <td>0.05-45</td> <td>0.02-13</td> <td>0.1-100</td> </tr> <tr> <td>Precision (% rango)</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>Modo de operación: continuo, perfil intermitente o muestreo intermitente</p> <p>Espectroscopia de fluorescencia con químicos Perfilador autónomo de 1o 2 canales.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Nutrients</th> <th>Nitrito</th> <th>Nitrato</th> <th>Fosfato</th> <th>Silicato</th> <th>Amonio</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Rango-1 (µM)</td> <td>0.05-50</td> <td>0.05-50</td> <td>0.05-50</td> <td>0.15-170</td> <td>0.01-15</td> </tr> <tr> <td>Rango-5 (µM)</td> <td>0.02-11</td> <td>0.02-11</td> <td>0.02-14</td> <td>0.05-45</td> <td>0.1-100</td> </tr> <tr> <td>Precision (% rango)</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>Modo de operación: continuo, perfil intermitente o muestreo intermitente</p> <p>Espectroscopia de fluorescencia con químicos Sensor de dos canales a integrar dentro de un AUV (amonio y nitrato).</p>	Nutrientes	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Silicato	Hierro(II)	Amonio	Rango 1 (µM)	0.05-50	0.05-50	0.05-50	0.15-170	0.05-50	0.01-15	Rango 5 (µM)	0.02-11	0.02-11	0.02-14	0.05-45	0.02-13	0.1-100	Precision (% rango)	2	2	2	3	2	1	Nutrients	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Silicato	Amonio	Rango-1 (µM)	0.05-50	0.05-50	0.05-50	0.15-170	0.01-15	Rango-5 (µM)	0.02-11	0.02-11	0.02-14	0.05-45	0.1-100	Precision (% rango)	2	2	2	3	1
Nutrientes	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Silicato	Hierro(II)	Amonio																																															
Rango 1 (µM)	0.05-50	0.05-50	0.05-50	0.15-170	0.05-50	0.01-15																																															
Rango 5 (µM)	0.02-11	0.02-11	0.02-14	0.05-45	0.02-13	0.1-100																																															
Precision (% rango)	2	2	2	3	2	1																																															
Nutrients	Nitrito	Nitrato	Fosfato	Silicato	Amonio																																																
Rango-1 (µM)	0.05-50	0.05-50	0.05-50	0.15-170	0.01-15																																																
Rango-5 (µM)	0.02-11	0.02-11	0.02-14	0.05-45	0.1-100																																																
Precision (% rango)	2	2	2	3	1																																																
TriOS Optical Sensor PRO-PS-UV	<p>Fotómetro en el UV de concentraciones de nitrato o nitrito Rango de medida: NO3 0..100 mg/L NO2 0..50 mg/L Precisión: 0.2 nm Frecuencia de muestreo: max 1 Hz</p>																																																				
Systea S.P.A. NPA Pro NPA Plus DPA Pro Wiz probe	<p>Fluorometría (excitación 370 nm, emisión 420 ÷ 470 nm, 1 cm) Sonda sumergible in-situ para el análisis automático secuencial de hasta cuatro nutrientes en la superficie y el agua de mar. Mide: NH3, PO4, NO3+NO2, NO2 (SiO2, TP, TN, Fe2+, Fe3+, Urea)</p> <p>Similar al modelo PRO, pero formado por dos cilindros para integrar en boya.</p> <p>Fluorometría (excitación 370 nm, emisión 420 ÷ 470 nm, 1 cm) Similar al NPA Pro pero para grandes profundidades Mide: NH3-N, PO4-P, NO3+NO2, NO2-N Rango de operación: 30 m Frecuencia de muestreo: 30 min</p> <p>Fluorometría (excitación 370 nm, emisión 420 ÷ 470 nm, 1 cm) NH3, NO3+NO2, NO2, PO4 Rango de operación:: 10 metros Frecuencia de muestreo: 30 min</p>																																																				

<p>EnviroTech</p> <p>Ecolab 2</p> <p>AutoLab</p> <p>NAS-3X</p> <p>MicroLab</p>	<p>Multi analizador químico NO₃, SiO₄, PO₄, NH₄ Exactitud: NO₃: 2%; SiO₄: 3%; PO₄: 3%; NH₄: 1% Sensibilidad: NO₃, SiO₄, PO₄, NH₄: 0.003 mg/L Rango de operación: 200 m standard - 4000 m opcional Longitud de onda respectivamente: 543, 810, 880 nm</p> <p>Multi analizador químico Analizador no sumergible in situ Sensibilidad: NO₃, SiO₄, PO₄, NH₄: 0.003 mg/L Longitud de onda respectivamente: 543, 810, 880, 660 nm Frecuencia de muestreo: 7/6 min</p> <p>Multi analizador químico Analizador in situ (nitrato, fosfato, silicato, amonio) Exactitud: NO₃: 2%; SiO₄: 3%; PO₄: 3%; NH₄: 1% Sensibilidad: NO₃: 0.05 Mol; SiO₄: 0.06 Mol; PO₄: 0.06 Mol; NH₄: 0.05 Mol Rango de operación: 100 m standard - 250 m optional</p> <p>Químico Nitrato, fosfato, silicato and amonio Exactitud: NO₃: 2%; SiO₄: 3%; PO₄: 3%; NH₄: 2% Sensibilidad: NO₃: 0.15 Mol; SiO₄: 0.06 Mol; PO₄: 0.06 Mol; NH₄: 0.15 Mol Rango de operación: 200 metros Longitud de onda: 543, 810, 880 nm</p>
<p>SubChem System</p> <p>SUBCHEMPARK</p>	<p>Espectroscopía Nitrato, nitrito, fosfato Sensibilidad: 1.25mV Rango de operación: up to 200m Longitud de onda: 520/560/800nm Frecuencia de muestreo: 1 Hz/canal</p>
<p>YSI</p> <p>Nutrients ISEs</p>	<p>Medida de Nitrato, Amonio con electrodo de ion selectivo Exactitud: ±10% de la lectura o 2 mg/L Rango de operación: 15m Resolución: Nitrato: 0.001 to 1 mg/L-N</p>
<p>HACH Enviroment</p> <p>Ion selective electrode</p> <p>Nitratex Plus SC,</p>	<p>ISE Medida de amonio y nitrato Exactitud: mayor de +/- 5% de la lectura Rango de operación: 15 m Resolución: Amonio: 0.01 mg/L-N; Nitrato: 0.01 mg/L-N sensor disponible en las sondas: Hydrolab DS5X, Hydrolab DS5, Hydrolab MS5</p> <p>Espectroscopía UV Exactitud: ± 3 % de valor medida+0.5 mg/l (con solución estándar) Sensibilidad: 1 mg/L+3 Rango de operación: 0.5 bar Resolución: 0.1 mg/L</p>
<p>ME GRISARD</p> <p>UnderWater Upp</p>	<p>Medida amonio, nitrato, nitrito, fosfato, silicatos(trazas) Exactitud: ± 2 % Capaz de bajar hasta los 7m de profundidad Rango de operación: 5 to 30 min</p>
<p>TROLL</p> <p>Troll 9500 ISE</p>	<p>Medida de Amonio y nitrato Exactitud: ±10% Rango de operación: 14 m</p>

Tabla 6: Búsqueda y recopilación de los sensores de nutrientes comerciales más usados
(http://www.act-us.info/sensor_list.php?cat=Nutrient&type=Chemical)

- **Clorofila-a**

La concentración de clorofila-a se utiliza para estimar en forma indirecta la biomasa de las comunidades fitoplanctónicas, debido a que es el principal pigmento fotosintético presente en las algas ([43] Gregor y Marsálek, 2004) y también como indicador del grado de contaminación de los ecosistemas acuáticos y un importante índice del estado fisiológico del fitoplancton ([44] Pinto et al., 2001).

Para estimar la clorofila existen diferentes métodos, procedimientos y modelos matemáticos, desarrollados con el objeto de minimizar los errores ocasionados por la presencia de otros pigmentos fotosintéticos y de algunos compuestos químicos en el agua (APHA, 1998).

La espectrofotometría y la fluorimetría son las dos técnicas tradicionales más usadas, siendo el método fluorométrico de Welschmeyer (1994), [8], más sensible y preciso en la cuantificación de la clorofila-a en relación con los métodos espectrofotométricos debido a que no se ve afectado por la presencia de feo-pigmentos y clorofila-b en la muestra. Algunos ejemplos de sensores comerciales poseedores de las técnicas anteriormente descritas, se muestran a continuación (tabla 7):

Instrumento	Especificaciones técnicas generales
BBE Moldaenke Fluoroprobe 2	Espectro-fluorimetría Rango máximo 200µg chla/l Resolución 0.01 µg chla/l Hasta 4 mediciones por segundo
Chelsea Aqua traka III	Fluorimetría Rango 0,01 a 100 µg/L chla/l Precisión 0,02 µg/L chla/l Límite de detección: 0.018µg
Chelsea mini tracka IIC	Fluorimetría Rango 0.03-100µg/l chla/l Resolución 0.01 µg chla/l
Hydrolab DSSx sonda	Óptico Rango dinámico Baja sensibilidad 0,03 a 500 mg/L Media sensibilidad 0,03 a 50 mg/L Alta sensibilidad 0,03 a 5mg/L Exactitud: ±3% a concentraciones de 1ppb de patrón Resolución: 0.01mg/l
Turner SCUFA	Fluorimetría Rango dinámico:4 órdenes de magnitud Resolución digital: 4 bit Límite de detección 0.02µg/l (DS)
Wetlabs Eco FLNTU	Óptico Rango 0-50µg/L Límite de detección 0.025µg/L
YSI 6025	Fluorescencia Rango 0 a 400 µg/L Límite de detección: 0,1 µg/L Resolución: 0,1 µg/L
Turner Cyclops-7	Óptico Rango 0-500µg/L Límite de detección 0.025µg/L

Tabla 7: Sensores comerciales más usados en la determinación de la clorofila-a.

([34] M. Mowlem, S. Hartman, S. Harrison and K. E. Larkin, 2008)

3.3.2. Sensor seleccionado y metodología de análisis

Los modelos de sensores utilizados han sido:

- Clorofila: sensor sumergible Cyclops-7, modelo P/N 2108-000-C, Turner Desings [48]
- Oxígeno: sensor sumergible Optode, modelo 3835, Aandera [47]
- Nutrientes: sensor sumergible NAS-2E o NAS-3X, EnviroTech LLC [49]

El sensor de clorofila y el sensor de oxígeno, forma parte de la sensórica habitual de muchas de las boyas oceanográficas que actualmente se encuentran fondeadas, pues se tratan de sensores ópticos, ligeros, económicos y con bajo consumo.

Por el contrario, el sensor de nutrientes, es un sensor químico, más caro, de mayor tamaño y consumo, que requiere de un complejo proceso de puesta a punto pre y pos fondeo. Su acople a la boya o en una línea de fondeo independiente, también implica cierta complejidad a la hora del diseño, en comparación con los de clorofila o de oxígeno.

A continuación se pasa a comentar la metodología de análisis de cada uno de ellos, así como algunos detalles de su puesta a punto.

- **Cyclops-7, modelo P/N 2108-000-C**

Sensor óptico de reducidas dimensiones, basado en la técnica de la fluorescencia, es decir en la capacidad de ciertas sustancias de absorber energía en forma de radiaciones electromagnéticas (longitud de onda azul) y de emitir (parte de ella) a otra longitud de onda diferente (longitud de onda roja).

Su funcionamiento es relativamente sencillo, basta únicamente con configurar la sensibilidad y ganancia del mismo al rango esperado a encontrar, conectarlo paralelamente a la electrónica desarrollada que traduce la señal de voltaje a concentración y a un PC con hyper-terminal que almacene la información. Y la medida es automática, basta con introducir el sensor en la muestra de agua, y cumplir los siguientes requisitos:

- Uso de un recipiente no fluorescente para las muestras de agua (evitar posibles interferencias).
- Asegurar que el sensor queda en el centro del envase donde se vaya a tomar la muestra, guardando una distancia mínima de 3 pulgadas del fondo y 2 o más de las paredes laterales).
- Limpieza de la lente entre medidas con etanol, para evitar enmascarar la señal.

Previo y pos al fondeo, se realiza in situ un perfil vertical a las profundidades estándar establecidas por la WOCE con muestras discretas, para corregir posible deriva de los datos, tras haber realizado previamente en el laboratorio varios análisis con muestras reales y comparado resultados con un Fluorómetro calibrado.(véase Anexo I).

- **Optode, modelo 3835**

Sensor óptico que determina la concentración de oxígeno disuelto presente (OD) y el % de la saturación.

La tecnología de este sensor se basa en la “dynamic fluorescence quenching”, es decir la extinción de la fluorescencia dinámica, que dicho en otras palabras sería la emisión de una luz de longitud de onda roja, tras haber sido excitados con una azul, siendo la intensidad y duración de la emisión dependiente de la concentración de oxígeno ambiental.

Su funcionamiento es también muy sencillo, basta con sumergir el sensor en la muestra de agua para que comience la descarga automática de los datos en el PC. No necesita de electrónica adicional, tan solo hay que configurarlo previamente siguiendo recomendaciones del fabricante. La medida es automática, dado que sin necesidad de adicionar ningún químico, se produce en escasamente unos segundos, la toma de la medida. Es fundamental mantener la lente limpia y evitar posibles rayaduras, pues de lo contrario, la medida probablemente se vería afectada.

Al igual que en el caso anterior, el perfil que se hace previo y pos al fondeo con muestras discretas, se usa para corregir posible deriva de los datos de oxígeno, pese a que ya se hayan realizado varios análisis con muestras reales y comparado con un Metrohm 785DMP Titrimo (debidamente chequeado también, Anexo II).

- **NAS-2E o NAS- 3X**

Sensor químico capaz de determinar la concentración de nitrato en agua de mar. Consta de dos módulos, la batería o fuente de alimentación y el propio sensor formado por una válvula rotatoria, un inyector, un motor, un detector, reactivos químicos, patrones de nitrato/nitrito y una columna de cadmio.

Su funcionamiento es algo más complejo si lo comparamos al de los sensores ópticos, dado que la medida no se obtiene de manera automática. La muestra de agua de mar es tomada por un capilar y a través de una válvula rotatoria se mezcla con los reactivos químicos almacenados en el propio interior del sensor en bolsas, provocando una reacción sobre la muestra. El resultado de dicha reacción, se inyecta en el detector y por fluorescencia obtenemos la concentración de nitrato presente en la muestra. El dato se almacena en una memoria interna y se extrae junto con el sensor en el momento del desfondeo.

La secuencia de medidas es programada previamente por el usuario, según necesidades específicas, introduciendo un patrón de concentración conocida cada cierto número de medidas, para asegurar la calidad de la medida.

Al igual que en los dos casos anteriores, el perfil que se hace previo y pos al fondeo con muestras discretas, se usa para corregir posible deriva de los datos. La comparación en este caso es con un Autoanalizador de flujo segmentado SAN PLUS con automuestreador modelo 1050, casa skalar.

3.3.3. Verificación (previa a su integración en dispositivos)

- **Cyclops-7, modelo P/N 2108-000-C**

Una vez calibrado el Fluorómetro 10AU-000, se procede a verificar el correcto funcionamiento del sensor seleccionado.

El fabricante propone una calibración a seguir con un patrón comercial de concentración conocida para unos determinados rango de medida. Sin embargo, en la práctica, lo que se hace, es comparar la lectura del sensor (Cchla-a1), con la lectura del fluorómetro previamente calibrado (Cchla-a2), es decir se toman réplicas de una muestra de agua de mar y se analizan en paralelo con ambos equipos. (Ver anexo XXX)

- **Optode, modelo 3835**

La comprobación y verificación del sensor, requiere poseer valores de calidad con el titrino calibrado (*No. 252: Validation of Metrohm Titrators (potentiometric) according to GLP/ISO 9001.*), con los que poder comparar los resultados que se obtengan por el sensor. Ver anexo XXX).

- **NAS 2E o NAS 3X**

Una vez calibrado el autoanalizador de flujo segmentado (skalar), se puede proceder a la verificación del sensor. La puesta a punto, lleva su tiempo y se divide en dos etapas: una etapa química y una etapa de programación.

1.- Etapa Química

Tras preparar los patrones de control y los reactivos condicionantes de la reacción, se busca la obtención de una curva de calibrado que muestre la concentración de nitrato frente a la media del estándar o patrón, que garantice la precisión y la exactitud de la medida, y que además permita conocer cuál es límite de detección del equipo.

Esta se construye con el análisis de varias réplicas de una misma muestra (nitrato y nitrito) de concentración conocida, previamente analizado por el skalar (se recomienda un mínimo de tres patrones que abarquen el rango de medición del instrumento). Conseguir una buena repetibilidad de la medida, será fundamental, para lo cual se hará al menos tres réplicas, con las que poder calcular la media y la desviación estándar de cada una.

Este procedimiento se debe hacer inmediatamente después de su montaje y antes del fondeo, para poder compararlos con los resultados obtenidos previamente con el skalar.

Una concentración conocida de nitrato en el rango esperado deberá de estar preparada para ser utilizada como muestra para así probar la precisión del análisis de la muestra.

2.- Etapa de programación

El usuario debe decidir sobre un régimen de muestreo adecuado, teniendo en cuenta varios factores como problemas específicos para programar el instrumento (set-up), concentración esperada de nitratos, duración de despliegue, la carga útil del reactivo... etc.

El cálculo de alimentación deberá dirigirse a calcular los presupuestos de memoria, energía y químicos con la suficiente antelación y determinar el régimen de registro que incluye el ajuste de las variables NAS. Un máximo de 720 análisis (entre ellos uno a bordo de rutina) se puede

adquirir. Si se necesitan períodos más largos y se utilizan dos estándares, entonces se deben realizar rutinas de baja frecuencia de la muestra diaria.

El régimen macro debe ser probado después de que todos los reactivos y patrones se hayan colocado en el sensor; tanto en el laboratorio como antes del fondeo (las bolsas se deben llenar con suficientes reactivos y patrones para cubrir estas cálculos). Esto proporcionará el análisis antes del fondeo independiente de la concentración de los patrones para comparar con los valores después del período de despliegue.

3.3.4. Ejemplos

- **Cyclops-7 modelo P/N 2108-000-C**

Rango de medida del sensor: 0-5microgramo/l

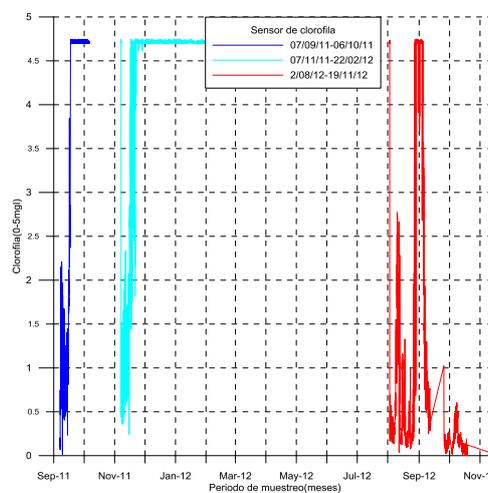


Fig.8.- Monitorización de aguas de Taliarte con el sensor de clorofila elegido.

Se obtuvo de tener el sensor acoplado a una ODAS (boya desarrollada por ICCM-PLOCAN) y fondeado en el muelle de Taliarte, durante varios meses.

Tal y como se verá en el capítulo 5, la pérdida progresiva en su capacidad de medida, puede deberse al efecto del medio sobre la lente (adherencia de micro-organismos, suciedad) o a la descalibración del mismo, requiriéndose en su defecto, una simple limpieza o por el contrario el envío a fábrica para reajuste electrónico interno. Es aquí donde entra en juego la importancia de tener una buena metodología implantada (contrastada y validada) y un robusto equipamiento de laboratorio, pues solo comparando con un patrón de referencia o una muestra de concentración conocida, se podrá discernir sobre el estado del sensor y sobre cuál es la actividad que requiere realizarse para la obtención de una medida de calidad.

Nota: los intervalos donde no hay dato, es debido a que la boya se encontraba fuera del agua por mantenimiento en alguno de sus componentes.

- **Optode modelo 3835**

Rango de medida: 0-500microM/l

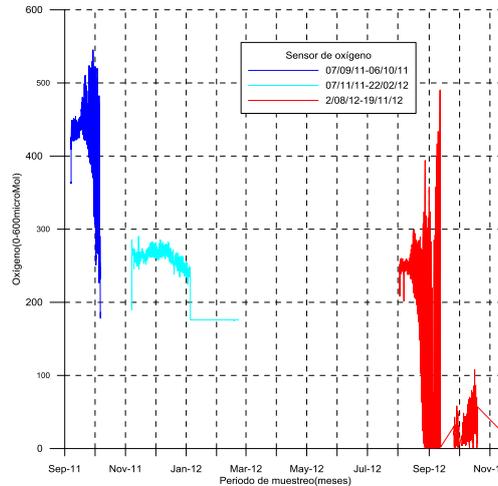


Fig.9.- Monitorización de aguas de Taliarte con el sensor de oxígeno elegido

Al igual que en el caso anterior, se obtuvo de tener el sensor acoplado a una boya ODAS y tal y como se verá en el capítulo 5, la pérdida progresiva en su capacidad de medida, podrá deberse o no a la adherencia de micro-organismos, suciedad o a la des-calibración del mismo.

Nota: los intervalos donde no hay dato, es debido a que la boya se encontraba fuera del agua por mantenimiento en alguno de sus componentes.

- **NAS-3x o NAS 2-E**

Rango de medida: 0-10µmol/l

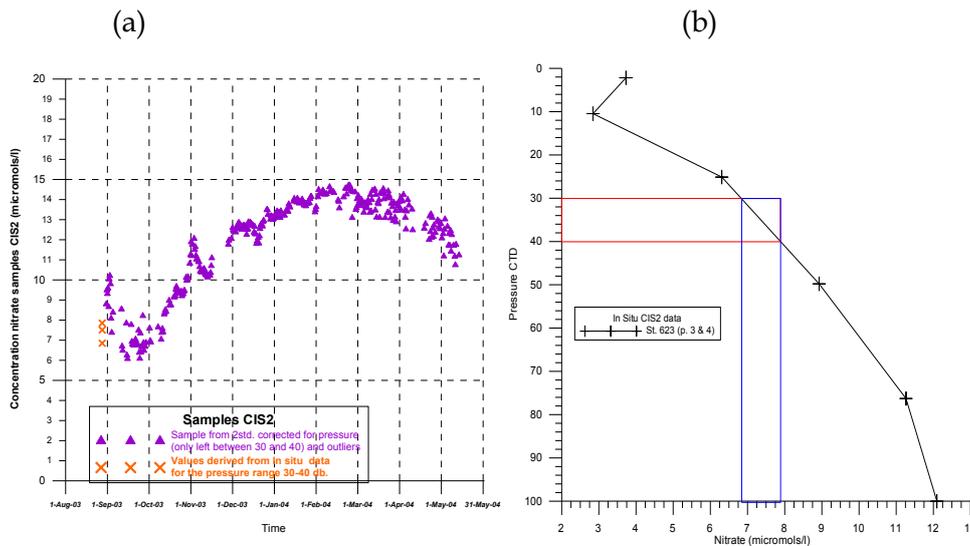


Fig.10.- (a): monitorización de nitrato en CIS y comparación de la serie temporal con muestras discretas. (b) Datos in situ obtenidos para presiones de 30 y 40 db.

Los resultados mostrados corresponden al fondeo del sensor en el 2003, durante la campaña P302, en CIS, situada en el Atlántico Norte, concretamente en el mar de Irminger. En este caso, no solo la adherencia de micro-organismos pudo condicionar la lectura. Este sensor posee varios reactivos que participan en las reacciones químicas y en las lecturas del parámetro. Un deterioro de los mismos o el agotamiento previo al fin del periodo de fondeo (frecuencia de muestreo), puede provocar una medida errónea.

Es por ello, que se tenga por rutina realizar además de comparación de la lectura de los patrones que se vayan a instalar en el sensor (previo al fondeo, con el skalar), un muestreo previo al fondeo definitivo en el medio marino y otro justo en el momento de des-fondearlo. Así se podrá corregir los datos y garantizar su calidad.

3.3.5. Requisitos técnicos y científicos de los sensores marinos a nivel general

Los sensores marinos in situ, necesitan cumplir, al más estricto nivel, una serie de requisitos técnico-científico, que permitan discernir, de entre los muchos modelos comerciales existentes, cual es el más acorde con el fenómeno o parámetro a estudiar.

En los manuales, se encuentran enumeradas especificaciones técnicas del tipo de:

- límite de detección.
- grado de precisión, exactitud y robustez en el resultado a obtener.
- si es o no selectivo a la hora de medir el parámetro en cuestión (como de capaz es de eliminar posibles interferencias).
- tiempo de respuesta (dentro de un rango, debe ser el menos posible).
- tiempo de vida media.
- rango dinámico de concentración (low-medium-high).
- consumo (máximo aprovechamiento y mayor frecuencia de medida).
- menor variación posible (del sensor) respecto a la temperatura y presión.
- Grado de protección (biológico, físico y químico)

En la mayoría de los casos, es posible encontrar sensores comerciales que cumplan con muchas de las expectativas, a excepción de la adhesión de incrustaciones, que sigue siendo el principal problema. En estos casos, el sensor sigue estando operativo, pero el tener la lente total o parcialmente enmascarada, invalida el resultado.

En cuanto a los requisitos científicos, es más compleja su descripción, dado que hay que definir primeramente, sobre lo que se quiere estudiar y en dónde, para a continuación recopilar bibliografía y estudios de la zona. Por ello, es crucial antes de adquirir ningún sensor, saber sobre que se quiere investigar, para hacer una búsqueda exhaustiva de los valores medios anuales, definidos en series temporales, así como tratar de buscar cuales han sido los valores extremos (si los hubiese) producidos por algún/os fenómenos.

A nivel general, puede decirse que hoy en día, los sensores cumplen con la mayoría de los requisitos técnicos y satisfacen en gran medida, las necesidades exigidas por los científicos, siendo el factor económico y el tamaño los principales condicionantes a la hora de adquirir un

determinado modelo y lo que impulsa en muchos casos el tratar de desarrollar prototipos funcionales sencillos, a medida, desarrollados internamente por grupos de investigación. Ello consigue abaratar en gran medida el sensor y a su vez dimensionarlo según sean los requisitos funcionales previamente establecidos, es decir:

- según sea el área de estudio y las dimensiones de la misma
- existencia de zonas ciegas sin cobertura
- el poder o no establecer técnicas específicas para las interfaces hacia una red de telecomunicaciones,
- necesidad de mecanismos de seguridad para los accesos externos e internos y equipos respectivos.
- herramientas para monitoreo y seguimiento.
- gestión de usuarios locales y remotos.
- Integración a otros sistemas de información nacionales (requerimientos de información desde usuarios externos).
- alarmas y reportes, geo cercas, controles automáticos de velocidades y posiciones.
- estudios de fondos marinos: para aquellos sitios en los que se deba desarrollar
- fuente de alimentación eléctrica principal y definir el sistema de suministro eléctrico alterno/emergente para todos los sitios de vigilancia, Centro de Datos y el Centro de Control, de tal manera que se asegure un mínimo horas de operación bajo condiciones de corte del suministro principal de la energía.
- Etc...

Por ello, se prevé que la siguiente generación de sensores, siga manteniendo muchas de las características de los actuales (a destacar la precisión, robustez y reproducibilidad en la medida) pero evolucionando hacia una tecnología más resistente al medio marino (material anti-repelentes de micro-organismos adherentes), menor peso y tamaño (nanotecnología), y con sofisticados sistemas de comunicación y transferencia de datos que permitan conocer en todo momento las zonas monitorizadas a tiempo real, aspecto que en la actualidad también continua siendo un asunto pendiente.

El siguiente capítulo (capítulo 4) precisamente va en esta línea, en la integración de un sensor polimérico en un sistema cerrado desarrollado por un pequeño grupo de técnicos (electrónicos del ICCM en colaboración con ingenieros de la ULPGC). Este sistema permite la detección temprana de hidrocarburos en agua de mar y si bien es cierto que existen otros sistemas de monitorización in situ en el medio marino capaces de detectar tanto cualitativa como cuantitativamente la presencia de hidrocarburos (medidas ópticas de fluorimetría multiespectral y técnicas de absorción electromagnéticas) son tecnologías mucho más complejas, con un elevado nivel de integración, limitación de monitorización, adherencia de microorganismos y elevado coste.

Capítulo 4. Aportación a la Instrumentación Operacional: sistema para la detección de hidrocarburos

Canarias, se encuentra en una zona estratégica de tráfico marítimo, dónde el repostaje diario de todo tipo de buques, cruceros de lujo y las ya habituales paradas técnicas de las plataformas petrolíferas han contribuido directamente en la inversión para la mejora de sus instalaciones portuarias para facilitar actividades cotidianas como el suministro de combustible o la extracción de sus aguas de sentinas y/o lastre previo a su regreso a la mar.

Ello implica importantes entradas económicas al país, pero también un incremento en la cantidad de riesgos que deben de ser controlados y/o evitados. Los vertidos de hidrocarburos son impactos puntuales, pero agudos, de contaminación, que generan efectos a corto plazo, evidentes y ocasionalmente espectaculares, y efectos a medio y largo plazo, menos aparentes, pero en ocasiones con mayor impacto ecológico y económico.

Los efectos ecológicos de los vertidos de hidrocarburos son muy variables, aún en vertidos similares. Estas variaciones dependen de diversos factores, tales como la composición química del producto vertido, el tipo de sedimento afectado, la época del año y su relación con los ciclos reproductivos y/o migratorios de las especies afectadas, entre otros.

De ahí, que se haya estado trabajando desde hace años, en un sistema para la detección temprana de hidrocarburos, válido desde el punto de vista teórico, a distintos escenarios (como se comenta en el capítulo 5), pero probado hasta ahora en dos de ellos:

- Sistema adaptado a la plataforma flotante SeaMon_HC para monitorización de hidrocarburos en agua de mar. (nº pat P200302219/8).
- Sistema adaptado a un buque para monitorización de puntos susceptibles de fugas líquidas (con contenido en hidrocarburos).

4.1. Boya SeaMon_HC

Plataforma flotante patentada por el ICCM que ha estado en continuo proceso de mejora a lo largo de más de 10 años, hasta llegar al que hoy se considera la versión más lograda, no solo por sus dimensiones y costes, sino también por la posibilidad de integrar otros sensores adicionales, con los que poder contrastar la información obtenida.

Alguna de estas boyas, se encuentran fondeadas en aguas de Madeira y Cabo Verde, y otras han estado en las Islas Medes (Cataluña) o en el puerto de Las Alcaravaneras (las Palmas de Gran Canaria).

4.1.1. Requisitos funcionales

Los requisitos establecidos para el desarrollo del dispositivo fueron:

- Necesidad de integración del dispositivo en una plataforma flotante para caracterización de aguas portuarias y/o costeras, capaz de monitorizar en tiempo real zonas alejadas de costa y no accesibles por tierra.
- Creación de una red de sensores inalámbricos.
- Sustitución sencilla de elementos integradores (cables, conectores sensores, baterías...etc.), de limitado tiempo de vida tras periodos de exposición prolongada en el medio marino, por otros de mayor duración.
- Reducir dimensiones y costes, para facilitar operaciones.
- Integración junto con otros sensores, complementando las posibles conclusiones a obtener, de los resultados in situ.

Por ello, el objetivo es el desarrollo de nuevas tecnologías, tanto en cuanto a su diseño como en cuanto a su comunicación, es decir, se trabaja en:

1.- La creación de estructuras más robustas, de bajo consumo, dotados de conectores de fácil acceso y resistentes a la agresión marina.

2.- Dispositivos dotados con sistemas de recepción y visualización a tiempo real, capaces de detectar posibles derivas de vertidos, zonas de anoxia o hipoxia, interpretar series temporales obtenidas de estaciones meteorológicas o sensores marinos, predecir posibles cambios futuros o incluso informar de posibles daños internos que requieran asistencia técnica.

4.1.2. Prototipo desarrollado

El criterio de diseño empleado, que ha llevado al actual modelo del dispositivo y boya, ha estado en estudio continuo desarrollo y se puede decir, que se continúa trabajando en él. La versión actual es fruto de años de trabajo y de investigación para mejora de sus elementos integrantes como se explicará más tarde, dado que solo la experiencia en base a los errores cometidos hace que se corrija hacía el camino más adecuado.



Fig.11(a) Primera versión de la boya SeaMon-HC



Fig.11(b) Versión actual de la boya SeaMon_HC

Se debe mencionar que de las diversas alternativas para el diseño, se apostó por el desarrollo de estructuras ligeras, de reducido peso (para tratar de reducir al máximo el bloque de hormigón que hace las funciones de muerto) y a ser posible operada por un solo técnico (tanto para su transporte como mantenimiento).

Con la segunda versión de boya, se consiguió:

- reducir costes
- menor superficie que impida la adhesión de organismos incrustantes acuáticos y/o paradas ocasionales de aves marinas, con lo que consigue disminuir las tareas de mantenimiento de limpieza (consecuencia directa).
- menor riesgo de descarga de las baterías, al sustituir los dos paneles rectangulares por varios pequeños, asegurando así la incidencia solar, independiente del ángulo de borneo.
- máxima relación y compenetración al buscar la optimización de los tres elementos del sistema (humano-máquina-ambiente).
- Respecto al dispositivo, las modificaciones fueron pequeños ajustes de software y hardware, dado que el sensor polimérico es sencillo en cuanto a su respuesta y no permite grandes cambios. Quizás la mejora más importante a destacar es la integración de otros sensores que permite la obtención de una información más completa de interés científico.

A continuación, se detalla cada uno de los elementos que integran la boya actualmente en uso. Sí mencionar, a modo de nota aclaratoria, que el dispositivo es independiente de la estructura en la que se ubique y no necesariamente debe de llevar consigo los sensores adicionales aquí presentados.

4.1.2.1. Sistema electrónico

Subsistema de alimentación

- Paneles solares de 150mmx115mm con 7 celdas, 12v tensión de funcionamiento), 100mA c/u (generación de corrientes).
- Tres baterías de 7Ah (capacidad) tipo plomo ácido.
- Un controlador solar de carga: 12v(tensión de funcionamiento), 10Ah(máx corriente de carga)
- Temporizador: 5min/h
- Electrónica GMV: 12v (tensión de funcionamiento), consumo <250mA(120mA nominal)
- Sensores meteorológicos: Temperatura del aire(pT-100, mod Design Instruments Sr-RZH), radiación solar(Apogee modelo SQ215, 5v alimentación, y 285microA de consumo)
- Sensores Oceanográficos: Temperatura de agua(pT100, mod Design Instrument Sr-RZH), Hidrocarburos(resistivo de la casa OPW modelo 30-3207-06)

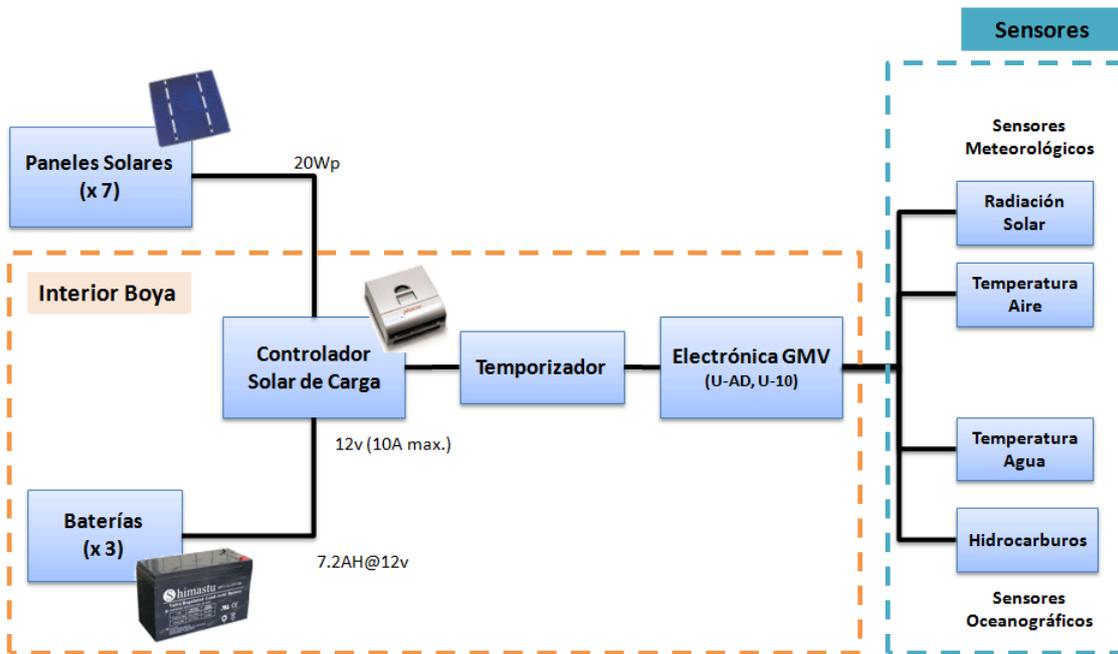


Fig.12(a) Diagrama de bloques funcionales

Subsistema de comunicación

- Radiación solar: interfaz analógica de 0-5v, conecta directamente a una entrada de 0-5v electrónica GMV.
- Temperatura del aire: interfaz de 4hilos, conversor 4hilos-RS232 (TURO), entrada RS232 electrónica GMV (conexión a 3hilos Tx, Rx, GND), Baud Rate: 19200 baud, 8bits, 1bit stop, sin paridad.
- Hidrocarburos: Interfaz resistiva, no contaminación rango 10kΩ – 30kΩ, contaminación >200kΩ.
- Temperatura Agua: Interfaz: 4-hilos, conversor 4-hilos – RS232 (TURO), entrada RS232 electrónica GMV (conexión a 3 hilos Tx, Rx y GND, 19200 baud (baud rate), 8bits, 1bit stop, sin paridad.

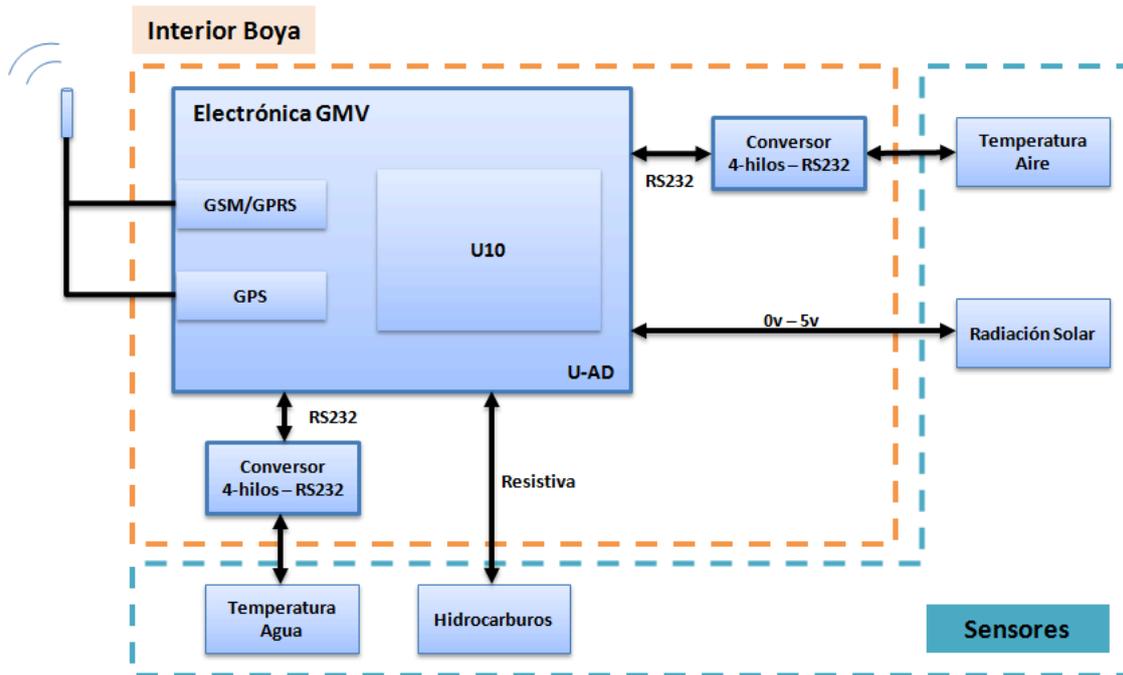


Fig.12(b) Diagrama de Bloques funcionales

4.1.2.2. Sistema de adquisición de datos

Especificaciones técnicas

- Formado por dos tarjetas: U-A10 y U-10
- Alimentación: 12v @ 120mA consumo nominal (<250mA máx. operación)
- Interfaz analógica: 7 entradas dentro del rango 0-5v, 3 entradas en el rango 0-2v , 4 entradas dentro del rango de 0-1v, 2 entradas en frecuencia en el rango 0-10kHz, 1 entrada a 4 hilos con resolución de 3°C (pT-100)
- Puerto serie: 3 RS-232 full duplex, 1 SPI/I2C

Software: la siguiente tabla muestra información de una boya genérica. En las primeras columnas, existe información del día y hora en que se toma el dato (según frecuencia predeterminada), coordenadas de posicionamiento (latitud y longitud), ID boya y tipo de transmisión (device). La séptima columna es la tensión (alimentación que permite funcionar a los sensores) y a partir de la octava columna, los datos medidos por los sensores, tanto marinos como atmosféricos (temperatura, turbidez, conductividad, clorofila, velocidad y dirección del viento, humedad, presión...etc).

DEFYCC	Cm	FFFF	ID_BOYA	Fecha	Hora	Travesa	Hidrovacueta	Temp_Agua_1	Temp_Agua_2	Latitud	Longitud	WD corregida	WS m	WS roseg	WD roseg	Humedad	Temp_Aire	Presion	Turbidez	Consumo	SD	SD2	Clorofila	Pv	Conductividad	Oxigeno O2	Temp_Agua_3	Instruccion	WD Yataala	WS Yataala	Temp_Aire Yataala	HR Yataala	Presion Yataala	Llanta Acumulado			
GPS	59	---	5010	2012-07-25	14:29:12	12.47	0	20.15	16.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
SAL	38	---	5010	2012-07-25	14:27:12	12.53	0	20.15	16.13	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
GPS	23	45315	5014	2012-07-25	12:28:41	12.4	0.0	22.12	0.0	27.9940472222	-12.5499911111	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
GPS	27	65315	5014	2012-07-25	12:46:04	12.5	0.0	20.94	24.383	32.7144222222	-16.7249611111	303.99	4.3	4.3	188.44	74.12	22.11	1020.1	94.35	117.9	0.047	0.012	4.722	0.0	6.591	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
SAL	37	---	5010	2012-07-25	13:28:18	12.47	0	19.74	15.74	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
SAL	36	---	5010	2012-07-25	13:28:18	12.47	0	19.87	15.74	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		
GPS	26	65315	5014	2012-07-25	11:28:44	12.4	0.0	21.98	0.0	27.9940033333	-12.5499444444	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
GPS	21	65315	5014	2012-07-25	11:48:06	12.5	0.0	20.48	24.383	32.7139444444	-16.7249644444	313.99	2.73	2.73	193.39	62.4	22.79	1027.0	94.24	122.9	0.064	0.012	4.722	0.0	6.523	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
GPS	24	65315	5014	2012-07-25	10:26:47	12.5	0.0	21.89	0.0	27.9939833333	-12.5499344444	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
SAL	33	---	5010	2012-07-25	12:29:19	12.47	0	19.74	15.74	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
SAL	34	---	5010	2012-07-25	12:27:18	12.53	0	19.87	15.87	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
GPS	25	65315	5014	2012-07-25	10:48:09	12.5	0.0	20.14	24.175	32.7140277778	-16.7249516667	321.22	5.93	5.93	193.34	73.2	21.21	1016.1	94.33	128.2	0.064	0.018	4.712	0.0	6.339	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
GPS	21	65315	5014	2012-07-25	09:28:50	12.5	0.0	21.77	0.0	27.9939777778	-12.5499333333	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
GPS	33	---	5010	2012-07-25	11:29:24	12.47	0	19.87	15.87	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
SAL	32	---	5010	2012-07-25	11:28:22	12.47	0	20.0	15.87	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
SAL	31	---	5010	2012-07-25	11:27:20	12.53	0	20.13	16.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
GPS	21	65315	5014	2012-07-25	09:48:12	12.5	0.0	20.52	24.071	32.71501	-16.7249516667	297.06	4.92	4.92	192.13	75.49	21.23	1018.1	94.92	102.0	0.064	0.012	4.727	0.0	6.339	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
GPS	20	65315	5014	2012-07-25	08:28:51	12.5	0.0	21.68	0.0	27.9939805556	-12.5499366667	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
SAL	35	---	5010	2012-07-25	10:29:24	12.47	0	20.13	16.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
SAL	29	---	5010	2012-07-25	10:28:07	12.47	0	20.13	16.13	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabla 8.- Fichero de visualización de los datos obtenidos por la boya.

4.1.2.3. Comunicación

El dispositivo de comunicación de la boya lo integran tres elementos:

- Placa electrónica de comunicaciones(U10)

Es la encargada de las comunicaciones. Recibe todos los datos de los sensores y genera una trama hexadecimal para enviarla en un mensaje por GSM o GPRS. A través de su puerto RS232 se conecta con el ordenador para configurar la electrónica.

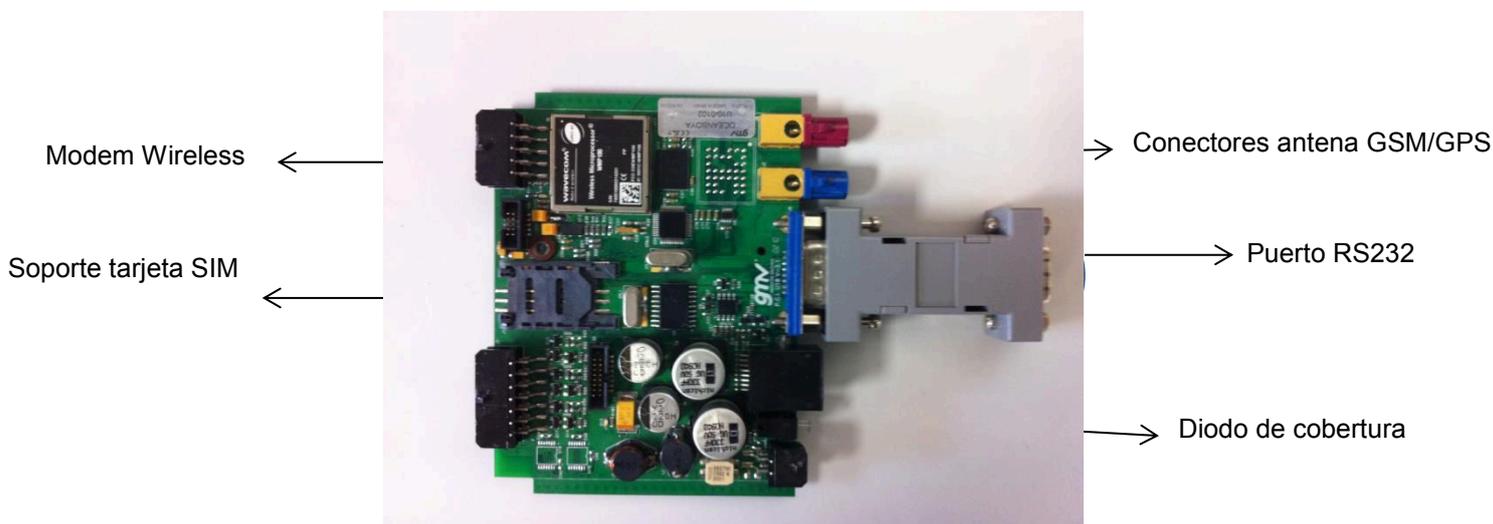


Fig.13.- Imagen del dispositivo de comunicación.

- Tarjeta SIM
- Antena GPRS/GSM

GSM, es el sistema global para la comunicación móvil en un sistema estándar de telefonía móvil digital. Se considera, por su velocidad de transmisión y otras características, un standard de 2ª generación (2G).

GPRS, General Packet Radio Service o servicio general de paquetes via radio es una extensión del sistema global para comunicaciones móviles. Es una mejora del sistema GSM. GPRS se puede utilizar para servicios tales como Wireless Application Protocol (WAP), servicio de mensajes cortos (SMS), servicio de mensajería multimedia (MMS), Internet y para los servicios de comunicación, como el correo electrónico y la World Wide Web (WWW).

La transferencia de datos de GPRS se cobra por megabyte de capacidad, mientras que la comunicación de datos a través de conmutación de circuitos tradicionales se factura por minuto de tiempo de conexión, independiente de si el usuario utiliza la capacidad o está en un estado de inactividad. GPRS da mejor rendimiento a la conmutación de paquetes de servicios

4.1.2.4. Módulo de flotabilidad

La aportación principal a la flotabilidad de la boya la realiza un cuerpo cilíndrico realizado en espuma de poliuretano y recubierto de una capa plástica y rígida amarilla.



Fig.14(a) Imagen del cuerpo cilíndrico de flotación.

Atravesándolo de lado a lado se coloca la estructura central de la boya, realizada en acero inoxidable. Esta estructura central estanca es la que se encarga de dar alojamiento a los diferentes módulos de alimentación, electrónica y comunicaciones.

A su vez, esta estructura está formada por un cilindro estrecho inferior dentro del cual se colocan las baterías y el regulador, y por un cilindro de mayor diámetro colocado sobre el anterior donde se instala la electrónica de la boya. Es en este cilindro superior donde se encuentran los conectores encargados de comunicar los sensores instalados en el exterior de la boya con todos los sistemas mencionados arriba que se encuentran instalados en el interior. Sobre la tapa de esta estructura central, por su parte exterior, se instalan la baliza encargada de marcar la posición de la boya durante la noche y una pequeña caja de plástico donde va alojada la antena GPRS/GPS. Habitualmente se colocan en ella también repelentes de aves para evitar que se posen sobre la boya y causen desperfectos en la misma.

La baliza, generalmente del modelo Carmanah 502 (aunque pueden instalarse otros), puede ser configurada para adaptarse a varios de los patrones de destello recomendados por IALA.

La boya tiene una altura de 135 cm aproximadamente, presentando un diámetro máximo de 70 cm y un peso que ronda los 60 kg, en función de su equipamiento.



Fig.14(b) Imagen de la estructura central de la boya.



Fig.14(c) Despiece general de la boya. De izquierda a derecha: módulo de flotación, módulo de comunicaciones, módulo de electrónica, módulo de alimentación y módulo de sensórica

4.1.2.5. Sensórica

El elevado nivel de modularidad de la electrónica permite instalar configuraciones muy diferentes de sensores, siempre manteniendo el compromiso con factores limitantes como el consumo, el peso o las dimensiones físicas de los mismos. En su configuración estándar la boya SeaMon-HC está dotada de los siguientes sensores:

Dos **sensores de temperatura** (Pt100) de Desin Instruments, modelo SR-RZH. Uno de ellos colocado en la parte inferior de la estructura central de la boya, destinado a medir la temperatura del agua; y otro alojado el cilindro superior, cuya misión es la medida de la temperatura del aire.

	Norma / Tolerancia	IEC-751 / B 1 DIN
	Material de funda	AISI - 316
	Rango temperatura	-50 / 150 °C

Fig.15.- Sensor de temperatura Pt100 – Desings Instruments SR-RZH

- Un **sensor de radiación solar** (PAR) de Apogee Instruments, modelo SQ-215

	Sensibilidad	0.5 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
	Respuesta pleno sol	4 V = 2000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
	Precisión absoluta	5 %

Fig 16.- Sensor de radiación solar – Apogee Instruments SQ-215

- Un **sensor de hidrocarburos** polimérico de OPW, cualitativo, modelo 30-3207-06

	Dimensiones	1.8 cm x 1.8 m
	Resistencia nominal (sin contaminar)	1K – 3K ohms / 0.3 m
	Resistencia nominal (contaminado)	30K – 200K ohms

Fig 17.- Sensor de hidrocarburos – OPW 30-3207-06

Según análisis del Instituto de Ciencia y Tecnología de polímeros del CSIC la sonda está formada por dos partes. Una que es un recubrimiento del tipo silicona y otra interior que probablemente es un tipo de negro de humo, que está también embebido en un tipo de silicona parecido a la anterior. Ambos muestran una naturaleza elástica y presenta la banda del enlace Si-O típico de siliconas.

Debido al entrecruzamiento que existe entre ellos, es muy difícil llevar a cabo una caracterización más completa, debido a la imposibilidad de disolverlos en ningún compuesto.

Ciertos compuestos contenidos en los combustibles (sustancias de baja polaridad, como son los hidrocarburos o los disolventes orgánicos), se impregnan y quedan retenidos en

la matriz, produciendo un cambio en la resistividad. El cambio que se produce en esta propiedad física permite saber si el agua contiene o no hidrocarburos, pues devuelve un valor –rango– de resistencia diferente para cada caso.

La electrónica implementada en la boya con este sensor es elaborada por la empresa GMV y en función de valor que nos devuelva determina si en el agua existe presencia o ausencia de compuestos presentes en combustibles (hidrocarburos):

- La electrónica devuelve un 0 cuando la resistencia del sensor está en el rango de 0-3k Ω . El valor de 0 indica que el agua no está contaminada.
- La electrónica devuelve un 1 cuando la resistencia del sensor está en el rango de 30 - 200k Ω . El valor de 1 indica que el agua está contaminada

El principio físico en el cual se basa el funcionamiento interno del sensor se basa en la capacidad o tendencia que tienen los elastómeros a disolverse en sustancias de baja polaridad, o a absorberlas en caso de que se encuentren estos entrecruzados. Asimismo, estos materiales son normalmente aislantes eléctricos, sin embargo, pueden adquirir cierta conductividad si se mezclan con partículas conductoras en una concentración mayor al umbral de percolación.

4.1.2.6. Integración

Se conectan los sensores a la electrónica, se hacen pruebas de comunicación y se comprueba que el software funciona y visualiza a tiempo real, no solo datos, sino también representaciones gráficas para un pequeño intervalo de tiempo, en donde se muestre, la variabilidad de las medidas según frecuencia de análisis haya sido designada.



Fig.18(a) Imagen de una boya actual en el taller



Fig.18(b) Imagen de la boya fondeada.

4.1.3. Resultados

Los datos obtenidos se interpretan de acuerdo al convenio MARPOL 73/78, el cual tiene como objetivo evitar la contaminación en agua de mar. Para ello, un total de seis anexos, recogen todas las sustancias que puedan afectar negativamente sobre el medio marino.

A continuación se nombran los seis, y se comenta en mayor detalle el primero de ellos, por ser el que atañe en particular el área de estudio.

Anexo I, habla de la prevención de la contaminación procedente de hidrocarburos, estableciendo las siguientes medidas:

- 1.- La cantidad total de hidrocarburo que un petrolero puede descargar en cualquier viaje del lastre, sin dilución alguna, no puede superar las 15ppm.
- 2.- La cantidad de hidrocarburo que puede ser descargado no debe exceder 60 litros por milla en cada viaje del buque.
- 3.- Se requiere un libro de control de hidrocarburos, en el cual se registra el movimiento del hidrocarburo tanto de carga como residual en los tanques de lastre determinados para tal fin

Anexo II, Prevención de contaminación por sustancias nocivas líquidas transportadas a granel.

Anexo III, Prevención de contaminación por sustancias nocivas en forma empaquetada.

Anexo IV, Prevención de contaminación por las aguas residuales de los buques.

Anexo V, Prevención de contaminación por la basura de los buques.

Anexo VI, Prevención de contaminación atmosférica de las naves.

Para nuestro sensor a caracterizar y validar, se establece la cota superior de 15ppm. Los ensayos realizados y aquí mostrados, demostrarán la funcionalidad del mismo, y en general de todo el dispositivo desarrollado, para estas concentraciones, quedando por tanto validado el dispositivo para esta aplicación en particular.

4.1.3.1. Laboratorio

Ensayos realizados con sensores de 15cm de longitud sumergidos en vasos de precipitado de 500ml.

i-. Caracterización del sensor: muestras de agua de mar (los 3 casos posibles)

En el siguiente gráfico se muestra con muestras reales (trazas rojo y azul), el comportamiento del sensor ante la presencia o ausencia de hidrocarburos.

Tal y como se comentó anteriormente (punto 4.2.5. sensórica) existen tres posibles valores de respuesta del sensor: 0-3kohm ausencia, 3-30kohm incertidumbre y más de 30kohm presencia de hidrocarburos

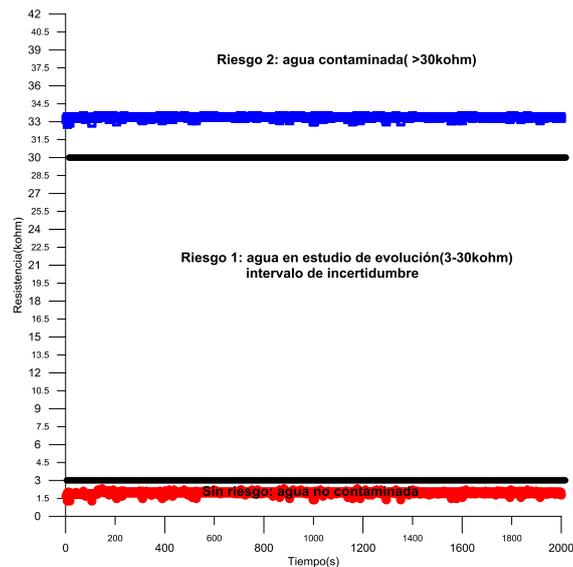


Fig.19.- Caracterización del sensor: tipos de riesgos a esperar

ii.- Caracterización del sensor a bajas y altas concentraciones de combustibles para un mismo volumen de disolvente

Lo que se trató de discernir en estos experimentos fue cual era la cantidad necesaria de combustible que había que añadir a un volumen fijo de agua de mar para que el sensor detectara la presencia del mismo, valorándose también el tiempo de respuesta (emisión de señal positiva).

De los múltiples tipos de sustancias que existen, se seleccionaron los tres más abundantes en los puertos y que mayores daños ecológicos podrían llegar ocasionar, de llegar a entrar en contacto con la vida acuática: dos tipos de combustibles, gasolina, gasoil y las aguas de lastre o sentinas presentes en todos los buques.

A continuación se muestran los resultados con un breve comentario explicativo, dejando para el capítulo 5, la discusión profunda de los resultados:

GASOLINA

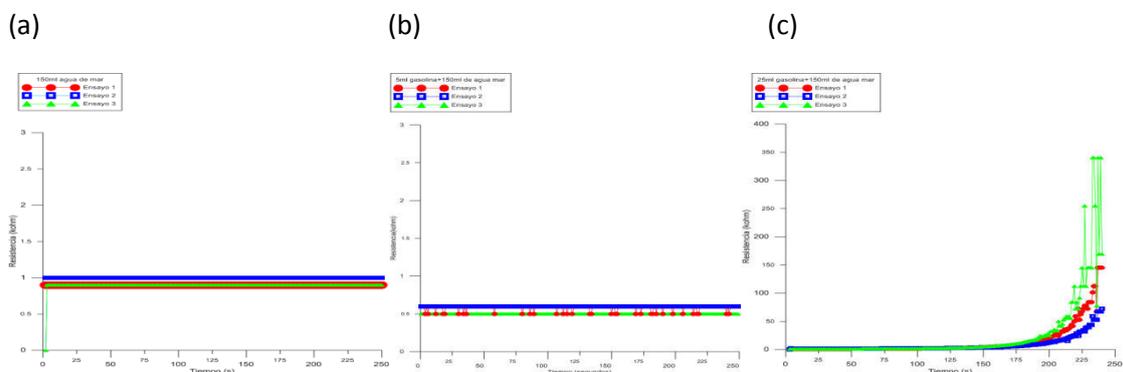


Fig.20.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con la gasolina a distintas concentraciones

a.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto (agua sin hidrocarburos). Ausencia de hidrocarburos. Detección negativa.
 b.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 5ml de gasolina. Variaciones en los valores de resistencia pero sin llegar a los valores de presencia.
 c.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 25 ml de gasolina. Variaciones en los valores de resistencia indicativos de la presencia de hidrocarburos en tiempos inferiores a los 3min. Detección positiva.

GASOIL

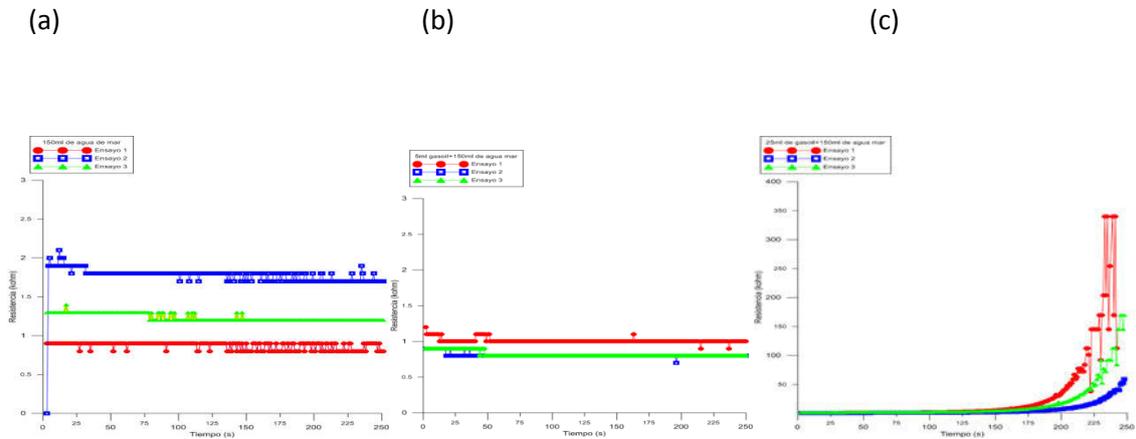


Fig.21.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con gasoil a distintas concentraciones
 a.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto(agua sin hidrocarburos). Detección negativa. Se aprecia bastante ruido en los trozos de sensores.
 b.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 5ml de gasoil. Variaciones en los valores de resistencia pero sin llegar a los valores que indiquen presencia de hidrocarburos.
 c.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 25 ml de gasoil. Variaciones en los valores de resistencia indicativos de la presencia de hidrocarburos en tiempos inferiores a los 3min. Detección positiva.

SENTINA

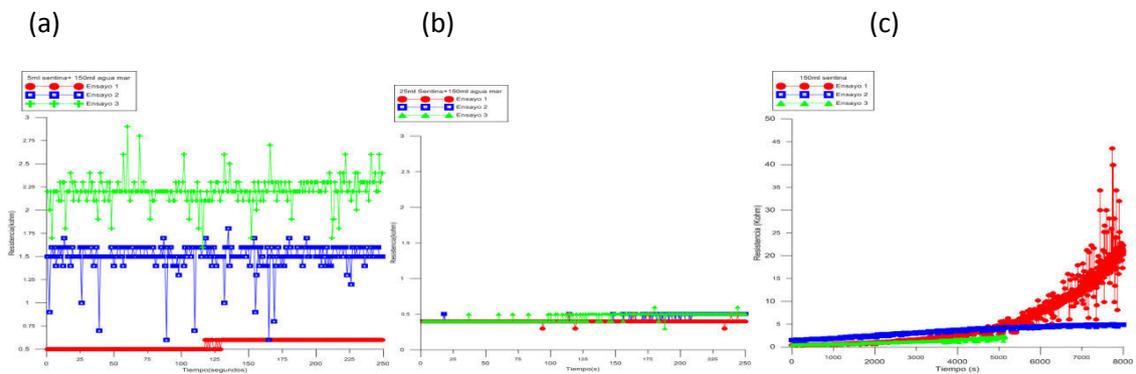


Fig.22.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con la sentina a distintas concentraciones
 a.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto(agua sin hidrocarburos). Detección negativa. Ruido en la respuesta de los sensores
 b.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 5ml de sentina. Variaciones en los valores de resistencia pero sin llegar a los valores que indiquen presencia de hidrocarburos.
 c.- 150ml de agua de mar tomada en océano abierto más 25 ml de sentina. Variaciones constantes en los valores de resistencia pero la detección indicativa de la presencia (valor>30kohm), se aprecia llegada casi la hora y tan solo en uno de los sensores, de los tres probados.

iii.- Respuesta del sensor en presencia de CRUDO ZAFIRO

Para comprobar el funcionamiento del sensor, se hicieron dos mezclas diferentes con otro tipo de combustible (crudo zafiro + diésel y crudo zafiro + agua de mar oceánica), y se estudió si existía una aceleración en la detección al variar los porcentajes de adicción del crudo (Fig.23) y al jugar con los grosores de capa (Fig.24).

% crudo diluido en gasoil

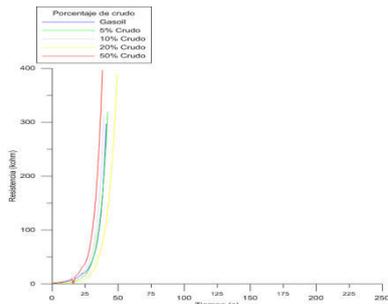


Fig.23.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con % de crudo diluido en gasoil

capa de crudo en agua de mar

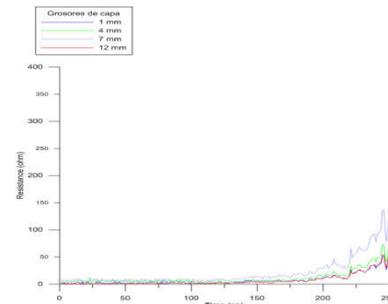


Fig.24.- Respuesta del sensor polimérico al entrar en contacto con capa de crudo diluido en agua de mar

iv.- Respuesta del sensor a la presencia de ACEITE PESADO en función del espesor de capa

También se probó con aceites pesados, dado que es otro producto de destilación del petróleo y posee igualmente algunos tipos de hidrocarburos.

Dada su baja densidad, no pueden mezclarse con el agua, aunque sí puede disolverse en éter, etanol caliente, benceno y cloroformo. Por ello, se hicieron pruebas también con distintos grosores de capa con el objetivo de ver si ello modificaba o no la respuesta del sensor, disminuyendo el tiempo de respuesta del mismo.

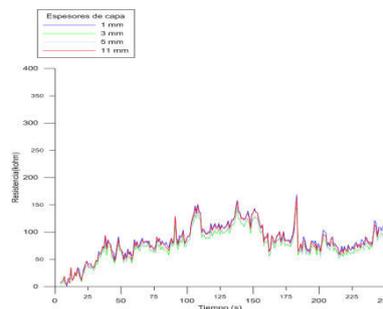


Fig.25.- Respuesta del sensor polimérico a la presencia de aceite pesado en función del espesor de capa

4.1.3.2. Fondeo en el mar

Con el objetivo de facilitar la interpretación de los resultados obtenidos, la electrónica integrada en las boyas, no escupe valores de resistencia, sino que está programada con los rangos designados por el fabricante (véase apartado de sensorica 4.1.2.5.) de modo que ofrezca una visualización a tiempo real tal y como se muestra a continuación:

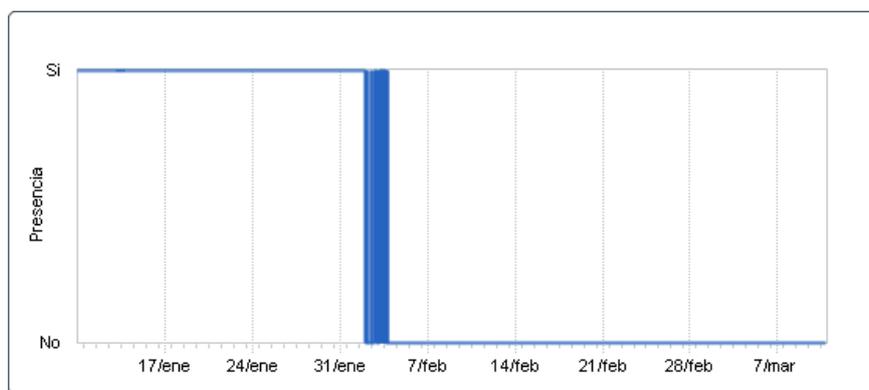


Fig.26(a) Monitorización in-situ de aguas de Taliarte con el sensor polimérico.

Con lo que la interpretación de los resultados resulta sencilla para cualquier técnico no familiarizado con el campo.

HC 1006

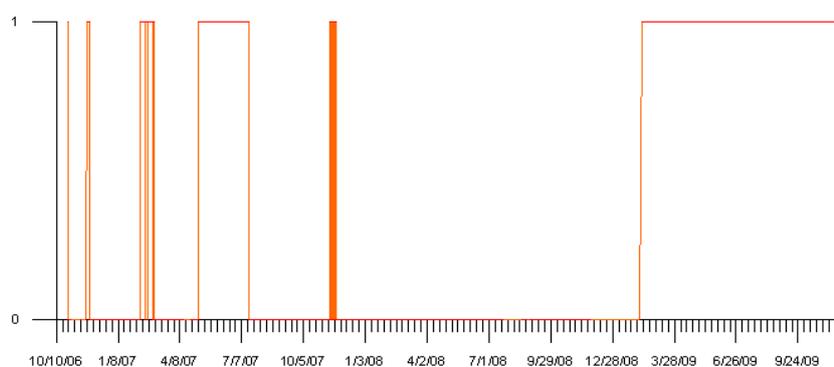


Fig.26(b) Respuesta a saltos, indicativa de la heterogeneidad de la aguas y de la saturación progresiva del sensor.

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden extraer unas primeras afirmaciones que serán ampliadas con mayor grado de detalle en el capítulo 5.

- *El sensor responde de manera inmediata a los combustibles puros y algo más tarde a la sentina estudiada (para un mismo volumen), siendo hacia la gasolina un poco más sensible. Esto puede ser debido a la presencia de compuestos más volátiles y ligeros en su matriz (presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos), capaces de impregnar más rápidamente el sensor y por tanto emitir señal a tiempos inferiores.*

- *Cuanto mayor sea el volumen, mayor será el contacto y menor el tiempo de respuesta.*
- *Los tiempos de detección obtenidos en pruebas de laboratorio a iguales concentraciones de hidrocarburos, son variables dentro de un rango, debido a la naturaleza del sensor que es polimérico heterogéneo.*
- *El prototipo en conjunto propuesto (sistema+ boya), es sensible, de rápida respuesta, económico y de fácil manejo. Apenas requiere mantenimiento y podría considerarse como una alternativa viable para otras posibles aplicaciones y escenarios.*

En definitiva, el dispositivo o prototipo propuesto, constituye una solución eficaz, de gran valor añadido y bajo coste, a la detección temprana de hidrocarburos. Su elevado grado de modularidad (posibilidad de definir configuraciones de sensores a medida según las necesidades específicas del usuario) y fácil manejo, hacen que sea una herramienta muy válida dentro del ámbito portuario, aportando garantías en materia de prevención y gestión de la contaminación por hidrocarburos, (en el caso de que se provocase un vertido de aguas de sentina y/o combustible puro), reforzando los protocolos de actuación y planes de contingencia establecidos por la normativa vigente y permitiendo un control de calidad de las aguas portuarias o de especial sensibilidad.

4.1.4. Propuesta de mejoras al dispositivo: acoplamiento de un segundo sensor

El primer intento de mejora de la boya, para caracterización de aguas costeras y portuarias, ha sido con la integración de un sensor óptico (sensor cyclops-7 de la casa Turner Designs). Motivo por el cual se ha optado por incluir un apartado dentro de este capítulo para su descripción, en lugar de incluirlo junto con la descripción de todos los sensores (Capítulo 3). Dicha propuesta de mejora, tiene por finalidad, contrastar la información obtenida con el polimérico, ante la detección que indique presencia hidrocarburos en aguas de zonas portuarias, baño o áreas especialmente protegidas, velando así por la calidad de las mismas. Sin embargo, se parte de la premisa de que no es apropiado para la detección de grandes vertidos, pues posee un rango de medida relativamente pequeño tal y como se verá más adelante.

4.1.4.1. Análisis previos

Los análisis previos realizados con el sensor Cyclops-7 consistieron en el ensayo de diferentes muestras variando parámetros tales como altura, color de fondo, combustible, disposición, material y volumen, con el fin de determinar la influencia en los resultados de cada una de estas variables y buscar la mejor manera de acoplarlo a la boya, para así obtener el mejor resultado.

Altura: Se realizan ensayos en los que el sensor se sumerge en la muestra a diferentes alturas (de 3cm a 6cm).

Color de fondo: Todos los ensayos realizados se toman tanto en fondo blanco como en fondo negro.

Combustible: No sólo influye el tipo de combustible (gasolina o diesel), sino también su procedencia pues la proporción de los hidrocarburos presentes será diferente. Indicar que la matriz con la que se ensayan los combustibles es agua de mar, al ser el medio donde se encontrarán estos combustibles inmersos. Se ensayan tanto combustibles puros como a diferentes porcentajes

Material: Se ha optado por realizar ensayos en recipientes de diferentes materiales (plástico y vidrio).

Volumen: se ha optado por realizar ensayos en recipientes de diferentes volúmenes (entre 1 y 5litros).

Las conclusiones sacadas a partir de los ensayos realizados modificando los parámetros antes indicados son:

Altura: afecta siempre, tanto si el sensor se encuentra inmerso dentro de la microcapa, como si se encuentra fuera de ella. Existiendo un mínimo de distancia a la que el sensor es capaz de leer.

Color de fondo: parámetro, de todos los estudiados, que más afecta en los datos adquiridos por el sensor. La influencia del color en el sensor se debe a la luz absorbida. Un fondo negro absorbe toda la luz y no emite, mientras que un fondo blanco no absorbe y emite todo.

Combustible: afecta, porque dependiendo del origen del combustible, la proporción de los compuestos difieren. Además hay dos modelos de sensores, uno para refinados(R) y otro para crudos(O), de modo que la elección entre uno y otro estará condicionada a la probabilidad de encontrar unos u otros compuestos.

En este estudio, se ha elegido el de crudos, el cual posee una concentración mínima detectada de 2ppb del estándar indicado por el fabricante.

Material: afecta siempre. Y más aún si el análisis se demora en el tiempo. En ese caso se requiere guardar la muestra en frío, para evitar la proliferación de nutrientes y la degradación de la materia orgánica, en un recipiente de vidrio ámbar acidificado con HCl a pH inferior a 2, pues en unas 24h ya se ha producido la casi total degradación de la mezcla. Protocolo de muestreo recomendado: ROM 5.1.

Volumen: único parámetro de los estudiados que no influye en los resultados, pues la disposición del sensor no afecta en la toma de los datos.

Respecto a la influencia del color se debe realizar una evolución de los datos 'in situ', pues según la climatología la radiación solar será diferente, en consecuencia la luz a captar por el sensor también.

Tras descartar distintas variables de partida, indicadas por el fabricante a tener en cuenta en la calibración del sensor, y basándonos en las conclusiones obtenidas tras las experiencias realizadas en el laboratorio, se opta por realizar los sucesivos ensayos con el sensor en vaso de vidrio de 1L de capacidad bajo fondo negro y sumergido éste 3cm.

4.1.4.2. Curva de calibrado

Introducción

El patrón estándar usado en la calibración del sensor óptico Cyclops-7 es el especificado por el fabricante, la sal disódica del ácido 1,5-disulfónico naftaleno que en adelante denotaremos como NS.

El sensor se calibra realizando las disoluciones con las concentraciones de NS indicadas a continuación y la matriz usada es agua destilada:

0ppb – 2.5ppb – 5ppb – 10ppb – 20ppb – 37.5ppb – 75ppb – 125ppb –
250ppb – 500ppb – 1000ppb – 2500ppb

El patrón es sensible a la luz, así que en la medida de lo posible, evitar exposición prolongada a la misma. Además, presenta una alta tasa de degradación así que se recomienda verter la disolución del matraz en el vaso de la prueba justo en el instante previo de empezar a tomar los datos e intentar seguir siempre la misma rutina de trabajo; con esto se pretende que en caso de cometer errores sean siempre los mismos y por tanto no afecten en el global de los resultados obtenidos.

Las disoluciones para la elaboración de la curva de calibrado se preparan a partir del producto sólido. Aunque, en las especificaciones dadas por el fabricante se parte de un patrón primario de 5000ppb y se empieza a tomar medidas con un secundario de 500ppb hasta llegar a la 2,5ppb por sucesivas disoluciones. Los errores cometidos son acumulativos en el procedimiento descrito por el fabricante y al no obtener buenos resultados se deben realizar las disoluciones partiendo del producto sólido en cada disolución, así si se cometen errores no se propagan, sólo afectan a aquellas disoluciones del patrón en las que se cometiese.

Muestras del patrón

La cantidad de patrón sólido que debe tomarse para preparar cada una de las muestras que formarán parte de la curva de calibrado se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$m_{\text{patrón}} [\mu\text{g}] = C_{\text{disolución}} [\text{ppb}] \cdot V_{\text{disolución}} [\text{mL}]$$

Ecuación 3: Masa del patrón para cada disolución

Material de laboratorio

La elaboración de las disoluciones del patrón requiere de los siguientes materiales de laboratorio:

- Balanza de precisión
- Cucharilla o espátula
- Dosificador de diferentes tamaños
- Embudos de vidrio de diferentes tamaños
- Frasco lavador
- Matraz aforado de un litro de capacidad
- Probetas de vidrio de diferentes capacidades
- Vaso de precipitado de vidrio de un litro de capacidad

Y de los siguientes equipos para su calibración:

- Fuente de alimentación.
- Tarjeta de adquisición de señales de la empresa GMV es decir electrónica de GMV, la cual permitirá transformar la señal analógica de salida del sensor en una señal digital para así poder procesarla.
- Conector puerto serie - USB para conexión de la electrónica al soporte informático.
- Equipo informático que disponga del programa HyperTerminal o software para el tratamiento de los datos. Se dispone de un script en lenguaje Python pero también puede usarse el Microsoft Excel.

4.1.4.3. Procesado de datos

El procesado de datos requiere de un programa que transforme las tramas de datos obtenidos con el programa HyperTerminal del sistema hexadecimal al decimal.

Se ha trabajado en:

Programa Hex2Dec.jar, se trata de una aplicación Java. El uso de dicho software requiere la transformación de cada toma de datos, lo que supone mucho tiempo por parte del analista para el tratamiento de los mismos, pues si se muestrea datos con una frecuencia de 1Hz (toma de un dato cada segundo), en un minuto ya se tendrán 60 strings a convertir.

Programa Hex2Dec.xls, se trata de un documento elaborado bajo el programa Microsoft Excel que permite, al igual que el anterior programa, la transformación de los datos tomados de un sistema numérico a otro, pero en esta ocasión no es necesario ir pegando cada uno de los string obtenidos sino que se puede pasar de una única vez todo, realizando el programa de manera automática todo el tratamiento, de esta manera se reduce considerablemente el

tiempo de tratamiento de los datos. Además, facilita su posterior graficado, al disponer de estos en un software que permite dicho tratamiento.

Programa Hex2Dec.m, en este caso se trataría de un script elaborado bajo el programa MATLAB que permitirá no sólo el paso de un sistema numérico a otro, sino también generar automáticamente las gráficas. El programa sólo requiere que el usuario introduzca el nombre del archivo de texto (archivo*.txt generado por el programa HyperTerminal) del cual leerá los datos tomados del sensor así como el nombre del archivo de salida. Este último programa se encuentra en vías de desarrollo y mejora. Aunque, ya se dispone de un programa previo en lenguaje Python, que permite la transformación de los strings de hexadecimal a decimal automáticamente.

4.1.4.4. Resultados con muestras reales

Las aguas costero - portuarias de la isla de Madeira, ha sido lugar de prueba y de mejora del dispositivo, a lo largo de varios años, junto con otros puertos.

En particular para la isla de Madeira, dos áreas fueron seleccionadas como de mayor interés, dada la actividad que en ella se desarrollaba y al tráfico marítimo existente: el puerto de Caniçal y el puerto de Funchal. El objetivo en estos puertos, era velar por la calidad de sus aguas, demostrando que de existir hidrocarburos, estos se encontrarían a muy bajas concentraciones.

Los resultados obtenidos reflejan la utilidad del sensor, al ser capaz de cuantificar la escasa presencia de hidrocarburos presentes, no detectada por el polimérico.

La siguiente figura muestra los resultados obtenidos para las dos zonas de Madeira:

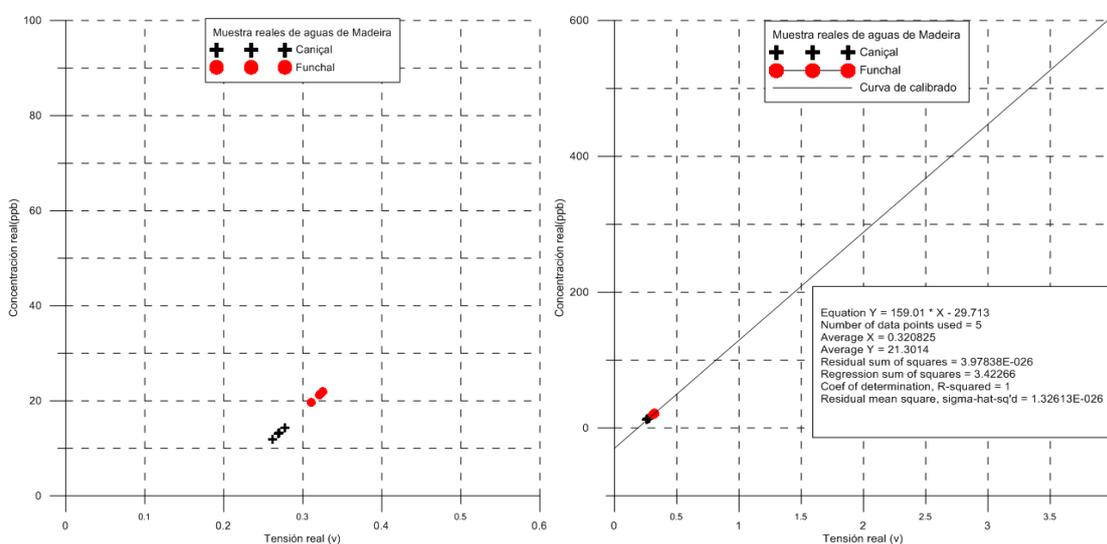


Fig.27y Fig.28.- Representación de muestras reales para su cuantificación y calibración del sensor cyclops-C.

Queda por determinar si son perjudiciales o no (empleo de técnicas que permita la separación de compuestos e identificación) y según la normativa del país vigente, conocer si su presencia es sancionable o no para el responsable.

4.2. Alerta de fugas no intencionadas en el interior y exterior de un buque.

Sistema adaptado a la monitorización de zonas de mayor riesgo de fuga en un buque, según realicen un mayor transporte (sistema de distribución hidráulico, conducciones de sentina y tuberías de llenado/vaciado de tanques de combustible).

A diferencia del anterior caso, este sistema no está patentado como tal, pues aún deben de hacerse más estudios y simulaciones, pero todo apunta a que podría convertirse en una aplicación más del sensor. (Línea de trabajo abierta).

4.2.1. Prototipo en pruebas

El sistema posee muchas similitudes al de la boya anteriormente descrita, en cuanto al elemento principal (mismo modelo de sensor polimérico), y a ciertas componentes del sistema electrónico y de comunicaciones. Por ello, se presenta una tabla comparativa a modo de resumen de aquellos elementos en que difieren y que por su importancia requieren ser comentados.

4.2.1.1. Sistema electrónico y de comunicaciones

Requerimiento	Línea Sensor	Plataforma Flotante
Integración SS-emisor	Sensor + electrónica (señal y alimentación)	Sensor+ plataforma flotante+ fondeo +comunicación + electrónica (señal y alimentación) + alimentación (baterías)
Integración SS-receptor	Display + base datos	Módem+ antena + display + base datos
Alimentación	12 V DC (cableado a la red del propio buque). Requerirá conversor DC-DC.	12 V (se aconseja un sistema de alimentación autónomo a partir de baterías recargables o alimentadas por celdas fotovoltaicas)
Comunicación	CABLE. La señal es recibida directamente por el operador en el display de visualización y control (máquinas y puente) a través del propio datalogger vía cable. No requiere comunicación remota.	REMOTA. Aunque puede ser llevada a cabo vía cable, se recomienda el uso de un sistema remoto de comunicación (RF, GSM/GPRS o satélite), formado por módem + antena emisor (en la plataforma) y módem + antena receptor en el centro de control dentro del buque (máquinas y puente)
Gestión de Datos	Display + Base de Datos	
Señalización adicional	No precisa	Plataforma pintada en amarillo ODAS y baliza de destello (para períodos nocturnos) en cumplimiento de la normativa IALA www.iala-aism.org
Alarmas	Sonoras y lumínicas, ambas situadas en las zonas más convenientes (sala de máquinas y puente)	Sonoras y lumínicas, ambas situadas en las zonas más convenientes (sala de máquinas y puente) y un aviso por mensaje (email o SMS), cuando se haya superado el umbral preestablecido cómo crítico en el servidor receptor de datos.

Tabla 9: Comparativa del sistema en los dos escenarios propuesto.

4.2.1.2. Ubicación, manejo y puesta en marcha

Según se vaya a instalar en una plataforma flotante o en un buque, los requerimientos serán distintos:

Requerimiento	Línea Sensor	Plataforma Flotante
Manejo	Simple. El peso del dispositivo, su naturaleza constructiva y funcional, hacen que su manejo sea sencillo por parte de un operador instruido. Una única persona puede realizarlo.	Simple. El peso del dispositivo, su naturaleza constructiva y funcional, hacen que su manejo sea sencillo por parte de un operador instruido. Una única persona puede realizarlo, si bien se aconseja que sean un mínimo de dos.
Accesibilidad	TOTAL. En todo momento los diferentes elementos y unidades que compongan el sistema de medida, bajo condiciones normales de funcionamiento, serán del todo accesibles por parte del operador.	TOTAL. En todo momento los diferentes elementos y unidades que compongan el sistema de medida, bajo condiciones normales de funcionamiento, serán del todo accesibles por parte del operador. Se requerirá de una pequeña embarcación
Conectividad	DIRECTA	REMOTA
Ubicación	Tramos continuos o discontinuos de sensor sobre tuberías y contenedores de sustancias hidrocarburo.	Sistema formado por: + display de control + base de datos

Tabla 10: Comparativa del sistema en los dos escenarios propuestos

Se configura la frecuencia de muestreo (desde 1s hasta 1 hora), se comprueba la lectura inicial de todos los sensores instalados en el buque (según estudio previo en el que se hayan designado las zonas más vulnerables de fuga), y se deja transmitiendo en continuo, tras crear la carpeta en la que se almacenaran los datos.

Se obtiene visualización gráfica de cuantos sensores se tengan conectados y su correspondiente tabla de datos, formato Excel. Los datos obtenidos son de fácil interpretación, 0 cuando la resistencia inicial se mantiene lineal, sin variación, y 1 cuando detecte presencia de hidrocarburos.

4.2.1.3. Mantenimiento y chequeo periódico

El reemplazamiento del sensor se produce cuando este se encuentre contaminado o su funcionamiento sea deficiente, para lo cual, bastará con desconectar del conector o regleta eléctrica el usado y conectar el nuevo.

El chequeo y comprobación acerca de los resultados obtenidos puede realizarse con cualquiera de las técnicas disponibles en el mercado, que posea metodología adecuada para la detección de hidrocarburos y su posterior cuantificación. En este estudio, se ha trabajado con un "Cromatógrafo de Gases-Masas" cuya técnica permite la separación, identificación y cuantificación de los componentes volátiles y semivolátiles presentes en muestras portuarias, muestras de combustibles puros y muestras de sentina.

4.2.2. Resultados

Tras ubicar varios puntos de control en el buque en cuestión (B.O. Profesor Ignacio Lozano, figura28), tanto en el exterior como interior del mismo, se salió a navegar y se puso a prueba el sistema de comunicación y recepción de datos.

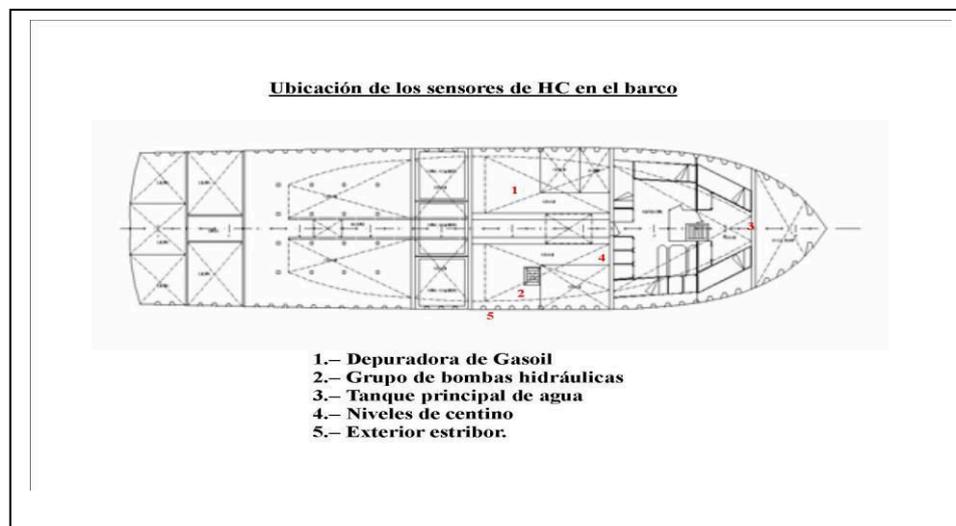


Fig.29: Plano interior del buque oceanográfico Profesor Ignacio Lozano

Durante varios días en los que se hizo el seguimiento, los resultados (valores de resistencia, kohm) mostraron datos estables, sin variaciones, tanto amarrado en puerto como navegando hacia Arguineguín.

En cada uno de los puntos en los que posicionó un sensor, se comprobó diariamente que estuviera seco y los resultados obtenidos se consideraron como el blanco del experimento (ausencia de hidrocarburos), tal y como se puede ver en la siguiente tabla:

Tiempo(días)	Depuradora de Gasoil	Bombas hidráulicas	Tanque principal de agua	Nivel de sentino	Exterior estribor
21-25 julio 2010	0,5-0,6	0,5	0,5	1,2-1,3	6,7-7,1

Tabla 11: Resultados de sensor los primeros días del experimento.

De los resultados obtenidos, destacó el elevado valor del sensor que estaba en el exterior y se le atribuyó a su mayor longitud (5metros) y en consecuencia un mayor valor de resistencia de partida. Los sensores que están distribuidos internamente son bastantes más pequeños (10cm) y por ello lo son también los valores de resistencia.

Una vez establecido el valor inicial, se procedió a simular una fuga en cada uno de los puntos monitorizados, con el combustible del propio buque (gasoil). El volumen empleado fue 4ml y los resultados se recogen en la siguiente tabla:

Depuradora de gasoil		
Tiempo(s)	Resistencia (kohm)	Observaciones
1-627	0,7	lineal
628-1354	0,8 a 2,3 (de 0,1 en 0,1)	Gradualmente(se va impregnando lentamente y los centros activos se van saturando)
1355-1363	340	Se mantiene 8 segundos
1364-1386	510,5	Se mantiene 22 segundos
1387-2000	1,1	Se recupera
Grupo de bombas hidráulica		
Tiempo(s)	Resistencia(kohm)	Observaciones
1-21	0,5	lineal
22	0,6	sube
23-668	0,7	Se alteran los valores (0,7-0,8-0,9)
669-1349	0,8 a 4,1 (de 0,1 en 0,1)	Gradualmente(se va impregnando lentamente y todos los centros activos se van llenando)
1364-2000	340	Se satura y se mantiene
Tanque principal del agua		
Tiempo(s)	Resistencia (kohm)	Observaciones
1-638	0,6-0,7-,08	Se mantiene
639-1386	510,5	Se satura
1387-2000	7,6	Baja y se estabiliza, pero sin alcanzar el valor de partida
Niveles de sentino		
Tiempo(s)	Resistencia (kohm)	Observaciones
1-528	1,4-1,5-1,6	oscila
529-545	1,7-3,5	Sube dando salto
546	510,5	
547	1022	
548-2000	1,31E+16	Oscila entre 1022-510,5-145,1-340 sin llegar a saturarse
Exterior estribor(sensor completo)		
Tiempo(s)	Resistencia (kohm)	Observaciones
1-1350	Intervalo 6,6-7,7	El sensor no se estabiliza, sino que da saltos. Procede de otra serie de fabricación.
1387-2000	340	Se satura

Tabla 12: Resultados de la monitorización de 5 puntos de control del buque.

El experimento se repitió en tres ocasiones, y la reproducibilidad de los resultados fue satisfactoria, por lo que se concluyó como primera aproximación que: los cuatro sensores de igual longitud, ubicado en conducciones hidráulicas y tuberías, responden prácticamente por igual a la fuga de combustible (tiempos comprendidos entre 8- 11 minutos). Sin embargo la señal del sensor que está por estribor, ofreció una mayor resistencia y el tiempo es 23,11 minutos.

Estudios previos de laboratorio, en los que se había probado con distintos tamaños de esta variable (longitud) habían conducido a la misma conclusión. De ahí, que sea conveniente que la longitud del sensor sea la menor posible, para que los tiempos sean más pequeños y por tanto la activación del protocolo de respuesta, lo más rápida posible.

El experimento se repitió con el agua de sentina originada en el buque, y el comportamiento fue similar al obtenido con el gasoil, tanto en tiempos de respuesta como en el comportamiento de los sensores interiores.

Capítulo 5. Discusión de resultados

En capítulos anteriores, se ha tratado de realizar una descripción teórica y experimental acerca de las necesidades y las ventajas que implicarían para la oceanografía química, las dos aproximaciones propuestas como herramientas para el aumento de la cantidad y calidad de las observaciones.

En este capítulo se mostrarán con ejemplos reales resultados que justifiquen: la necesidad de calibrar la sensorica y las ventajas de desarrollar nuevos sistemas de observación, respecto a otros ya existentes.

5.1. Operaciones sobre datos obtenidos desde buques instrumentados: calibración sobre perfiles convencionales y series temporales.

En capítulos anteriores, se ha descrito a nivel general, una selección de los sensores comerciales más usados para los parámetros seleccionados, y en detalle se ha comentado especificaciones técnicas de cada uno de ellos (véase capítulo 3, 4 y anexos).

La necesidad de que los sensores sean calibrados, además de por todo lo ya visto a nivel teórico hasta ahora, va a ser explicado con dos campañas oceanográficas:

- La Campaña Oceanográfica” BLOOMS 2008” para los sensores de clorofila y de oxígeno, de donde se han extraído hasta la fecha datos que avalan publicaciones y poster (ver punto 5.2.2.3. Presentaciones técnicas y científicas.)
- La Campaña Oceanográfica P302, para el sensor de nutrientes. Campaña estacional de mantenimiento de la boya fondeada en CIS (estación fija de monitorización para el estudio de fenómenos oceanográficos en el mar de Irminger).

Los resultados de ambas campañas, tratarán de demostrar la importancia de realizar ciertas operaciones sobre los sensores, (tales como el asegurar el correcto funcionamiento del sensor, la selección del rango y la sensibilidad o valoración de la precisión en la medida, tras su calibración/validación), previo al embarque, puesto que estas en sí mismo, no implican mayor complejidad si se dispone de medios e instalaciones adecuadas, ahora bien, en un buque dónde los recursos son limitados, puede no llegar a realizarse y por consiguiente, no llevarse a cabo la planificación prevista.

También se mostrará cual es el tratamiento de datos pos-campaña que se le da a los datos, antes de que puedan ser usados por la comunidad científica, lo cual pone de manifiesto el estado real de los sensores previo al embarque.

5.1.1. BLOOMS 2008

Campaña realizada dentro del proyecto CTM 2004-20132-E por científicos y técnicos del Instituto Canario de Ciencias Marina (ICCM), Instituto de Investigación perteneciente a la Agencia Canaria de Investigación e Innovación, Presidencia del Gobierno de Canarias.

Se realizó en el 2008, trasladándose todo el personal científico hasta el puerto de Punta Arenas (Chile), donde se embarcó en el BIO Hespérides y desembarcando 21 días después en Mar del Plata (Argentina). El objetivo científico fue la Caracterización Óptica e Hidrográfica de Florecimientos Masivos, vulgarmente conocido como bloom.

5.1.1.1. Definición del tipo de campaña oceanográfica (condiciones de las aguas, duración de la campaña, objetivos,...etc.).

Se extrajo de bibliografía, que la circulación en la región del Hemisferio Sur situada aproximadamente entre 40 y 60°S está controlada por el fuerte giro circumpolar, que es conducido por los vientos del oeste, en una región del océano ininterrumpida por masas de tierra para completar el circuito completo alrededor del globo.

Un ramal importante del flujo se defleca en dirección N en la zona de la península Antártica, discurriendo paralelamente a la costa Atlántica de Argentina y alcanzando a veces la latitud de Buenos Aires. Es la denominada corriente de Malvinas, que se encuentra con la denominada corriente de Brasil (borde sur occidental del giro subtropical del Atlántico Sur), que fluye en sentido contrario paralela a la costa ([45] Arhan, M., Colin De Verdière, A., Mémerly, L., 1994.)

El encuentro de ambas corrientes produce una de las interacciones más energéticas del océano global, generando un torrente de remolinos de meso-escala en los que se alternan zonas pobres con zonas de gran productividad. A esto se añade el gran aporte de materia orgánica disuelta y sedimentos generado por el Río de la Plata.

En campañas anteriores se detectaron variaciones importantes en las distribuciones espectrales de reflectancia y de fluorescencia, asociados a florecimientos localizados de algas rojas, y a proliferaciones bacterianas relacionados con el aporte de sedimentos del Río de la Plata. También fueron caracterizados las masas de agua y las zonas frontales y sus efectos sobre la distribución vertical del fitoplancton.

Durante esta campaña se pretendía incrementar los conocimientos sobre las propiedades ópticas inherentes de las comunidades planctónicas y la CDOM en estas áreas, y la variación de estas propiedades en relación a las variables hidrográficas. Para lo cual se definieron las siguientes variables a medir en las estaciones:

- Variables hidrográficas (medidas por medio de sensores): presión (decibar), temperatura(°C), conductividad(S/cm), Oxígeno disuelto(ml/l), fluorescencia(mg/m³ de clorofila-a), pH y turbidez(NTU)
- Muestreo de agua (roseta de botellas NISKIN): oxígeno disuelto, clorofila-a, nutrientes, salinidad, pH, Alcalinidad, CO₂ y biomasa fitoplanctónica (citometría de flujo y microscopía óptica).

Dado la dimensión de la zona a cubrir se dividió en un total de 27 estaciones, agrupado en 7 transectos, tal y como puede verse en la imagen recogida en la Fig.30.

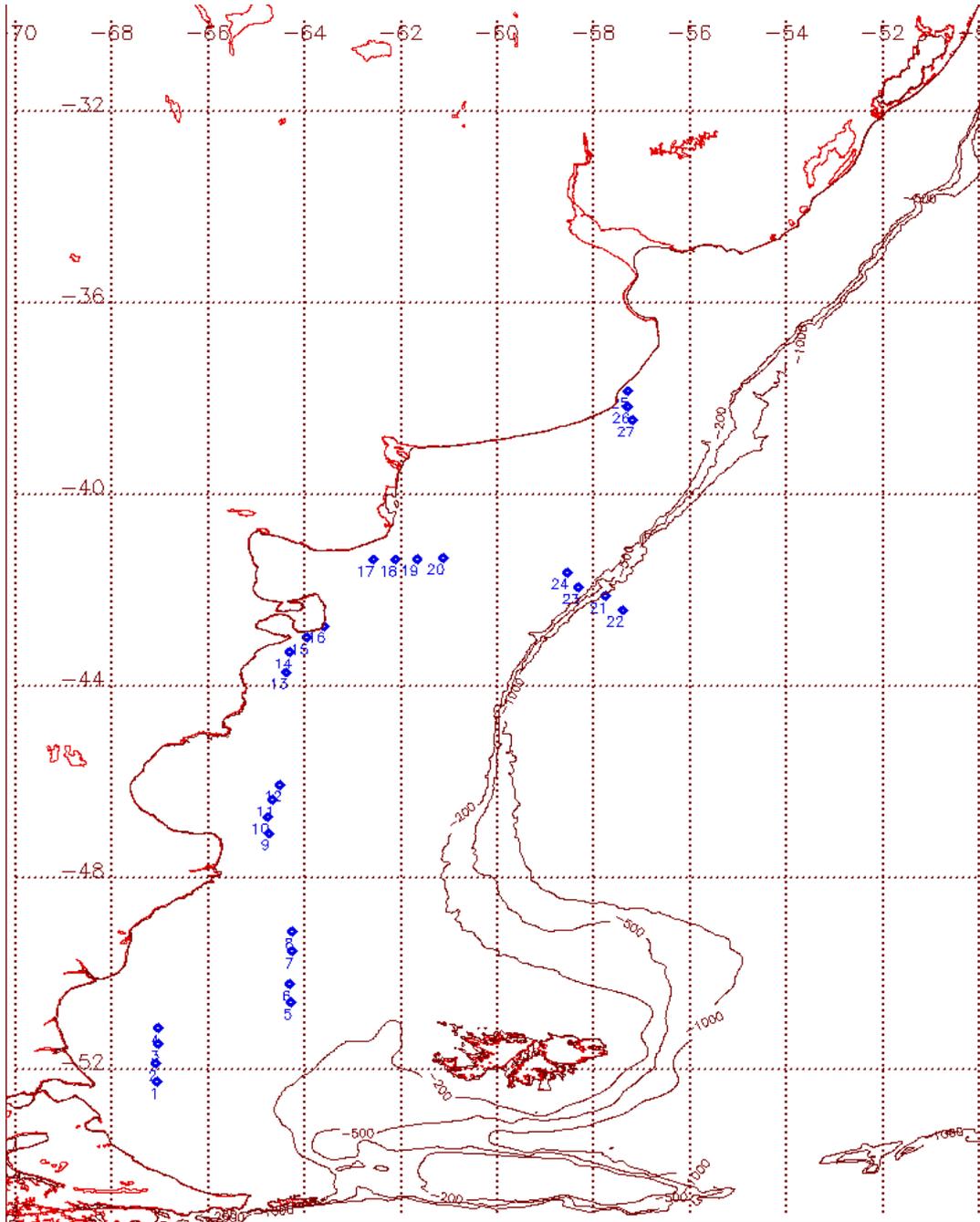


Fig.30.- Área de muestreo de Sur-América, con las estaciones representadas y agrupadas por transectos

5.1.1.2. Selección de sensores adecuados según parámetros a determinar. Ajustes y calibración

El buque disponía para su uso de un CTD SB-25 (Sea-Bird Electronics Inc.). Este constaba de una unidad submarina a la cual se fijaban los sensores de presión, temperatura y conductividad, y de varios canales auxiliares a los que podían conectarse diferentes tipos de sensores. En este caso, se habían seleccionado el oxígeno disuelto (polarográfico) y el de fluorescencia (fluorómetro SEATPOINT).

La unidad toma dos muestras por segundo, las cuales son grabadas internamente en una memoria estática. El inicio y final de la grabación de datos se controla manualmente con un interruptor magnético externo.

El sistema se conecta por medio de un conductor serial a una computadora portátil, lo cual permite el acceso a los datos almacenados y monitoreo de la señal de los sensores. Previo a la adquisición de datos con el CTD, se puso a punto el software que se iba a usar, para lo cual se siguió la siguiente secuencia:

- Configuración del instrumento: definiendo que tipo de CTD se va a usar y cuál es su archivo de configuración y ruta de acceso. En el archivo de configuración (xmlcon o con) debe de estar identificado todos los sensores y sus coeficientes de calibración.
- Cabeceras: todos los archivos originales o procesados disponen de una cabecera, identificando instrumento, fecha, hora, sensores, etc...Así se pueden incluir hasta 12 líneas de datos específicos de cada una de las estaciones, o incluso comentarios.
- Alarmas: permite indicar al CTD que accione una alarma sonora situada en la UC, en cuanto el altímetro sonar, detecte que la distancia de la roseta a la superficie o al fondo del mar es inferior a una profundidad dada.
- Graficas: T/P, S/P, T/S e incluso varias variables al mismo tiempo.
- Listado numéricos: en ellos se pueden observar los valores de las variables en tiempo real.

Además también se solicitó al buque, el uso de botellas niskin, con las que se analizaron varios parámetros, aunque el análisis aquí planteado se enfoca al estudio de la concentración de oxígeno y de clorofila-a, para lo cual se usa como instrumentación de validación un metrohm y un fluorómetro Turner 10AU-00. Ambos equipos fueron llevados desde Canarias, y se calibraron siguiendo las metodologías ya descritas en el capítulo 3, para evitar contaminaciones por exceso debido a florecimientos algales, o a la ausencia de nutrientes u oxígeno, por el consumo masivo del fitoplancton.

El Oxígeno disuelto (OD), tiene como requerimiento metodológico que debe ser de los primeros en realizarse, para evitar que la muestra pueda absorber el oxígeno atmosférico. El método de medición, se realizó por el método Winkler(Strickland and Parsons, 1972, [9]). Y el porcentaje de saturación se calculó en base a las constantes de solubilidad (Murray y Riley, 1969, [46]).

Las profundidades de la **Clorofila-a**, están sujetas a las características de la columna de agua de cada zona, por lo que variarán geográficamente en función de las características de la capa superior del mar.

La profundidad a muestrear fueron los 200 primeros metros, dónde se encuentran valores variables de clorofila, además del máximo (DCM). El método de medición se realizará por el método de Welschmeyer, N.A. 1994, [8].

Los resultados que de aquí se extrajeron, fueron usados para corregir las derivas de los sensores como más adelante se comentará.

El correcto funcionamiento del equipamiento de abordaje, corría a cuenta del personal técnico del buque (UTM), los cuales fueron responsables de su chequeo, previo a la llegada del equipo científico. No obstante, se hicieron algunos perfiles para comprobación del buen estado del sistema.

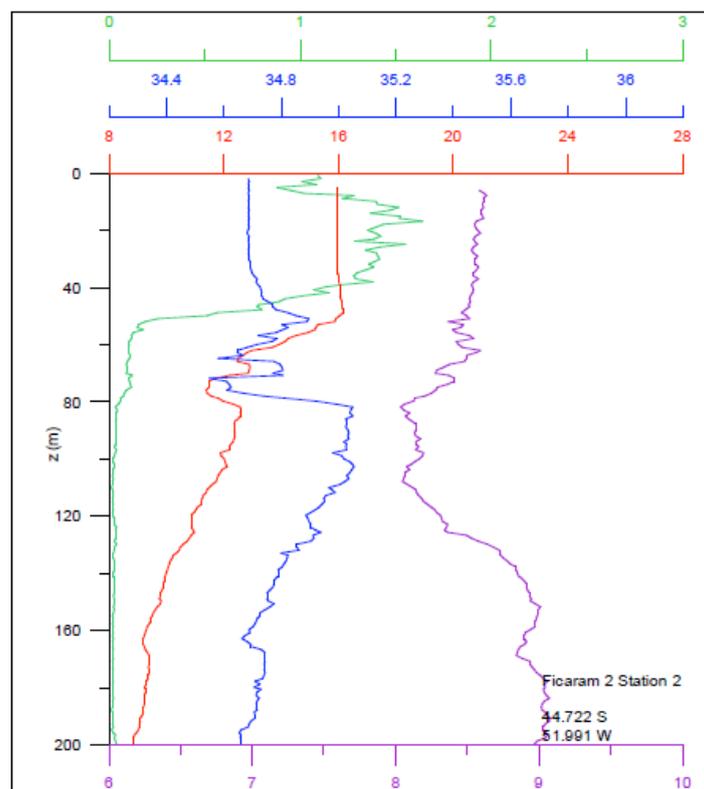


Fig.31.- Distribución vertical de los parámetros medidos con el CTD donde se aprecia la información extraída de un perfil: rojo-temperatura, azul-salinidad, verde-clorofila y en lila oxígeno disuelto.

5.1.1.3. Defensa de la primera aproximación (desde el punto de vista científico y técnico)

Parte de la necesidad de chequear y calibrar los sensores a emplear en boyas, campañas, o vehículos tripulados, para lo cual, siempre se necesita de una segunda secuencia de datos con los comparar y corregir.

El caso aquí planteado, dispone de datos de un CTD y de datos de muestras discretas de agua, tomadas a profundidades estándar. Para llegar a disponer de estos datos, se ha ejecutado en paralelo dos protocolos:

- El protocolo de procesado de datos hidrográficos obtenido mediante un CTD, el cual parte inicialmente de datos adquiridos de presión, temperatura y conductividad.
- El protocolo para la toma de muestras y análisis de agua con la instrumentación anteriormente comentada (capítulos 3 y anexos).

El protocolo de procesado de datos de CTD, exige disponer del software específico para la obtención del fichero de botella que se necesita. El software habitual es el del propio fabricante del CTD (en este caso es Seabird Electronics Inc.), aunque pueden existir otras rutinas.

Además se necesita conocer de unos coeficientes teóricos, definidos en los manuales de cada sensor, sin los cuales no podría obtenerse el fichero de botella (archivo obtenido del CTD, donde se muestra la información de los sensores seleccionados a las profundidades de cierre de botella. Se usa para comparar con los resultados de laboratorio que se obtengan de las muestras discretas).

Consta de dos etapas:

ETAPA 1.- Procesamiento: datos CTD.HEX---→CTD.CNV (datos transformados)

CTD.BL-→CTD.ROS (información del cierre de botellas)

ETAPA 2.- Determinación de los coeficientes de avance

DATCNV: convierte los datos originales a formato ASCII.

WILD EDIT: reconoce datos erróneos y los marca.

FILTER: suaviza la digitalización impuesta por la arquitectura de datos (muestreo).

ALIGNCTD: alinea los diferentes sensores en función de los tiempos de respuesta (T, C y O respecto a la P).

CELLTM: corrige los datos de la inercia térmica de la célula de conductividad.

W-FILTER o LOOP EDIT: reemplaza los datos erróneos o menores de 0,25m/s mediante una media móvil.

DERIVE: calcula las variables secundarias o derivadas, de donde salen variables como la salinidad, oxígeno (ml/l), sigma-plot, TPlot..., etc.

BINAVG: se consigue obtener un solo dato por decibar, promediando en función de la presión, profundidad, tiempo o scan.

SPLIT: separa los datos de subida y de bajada

ROSSUM: genera un fichero de botellas con las variables que deseamos.

En paralelo, se realiza la toma de muestras de agua con la roseta durante el lance de subida, dónde se cierra una serie de botellas para tomar el volumen de agua necesario para su posterior muestreo y análisis.

La información que aquí se obtenga, se empleará para la validación tanto del sensor polarográfico para el oxígeno disuelto como del fluorómetro para la detección de clorofila-a.

Una vez se dispone toda la información (dos datos para una misma profundidad y parámetro), se elabora un fichero general, integrando al fichero de datos de CTD de botella, columnas paralelas secuenciales a los datos de clorofila-a y oxígeno, de modo que la comparación resulte sencilla.

Posteriormente se grafica y observa el comportamiento en la vertical de ambas medidas, para discernir si es necesario o no el post-procesado de los datos de CTD.

➤ **Oxígeno disuelto(OD)**

El ploteado de datos, en este caso, se ha hecho con el software conocido por Grapher 9, que permite realizar una comprobación inicial y a su vez extraer unas primeras conclusiones, acerca de la hipótesis de partida que nos ocupa, aplicando a continuación las rutinas en Matlab o en R que abra los ficheros, ejecute los programas, calcule los parámetros estadísticos de interés y acto seguido grafique mecánicamente la regresión, recta de calibrado o simplemente la evolución del parámetro en el tiempo y en el espacio.

En la Fig.32(a), se muestra para el oxígeno, los valores obtenidos para todas las estaciones en la vertical, tanto con el sensor de CTD, como con la muestra de agua analizada en laboratorio con el metrohm. Se aprecia, cierta desviación del valor obtenido en laboratorio, lo cual, confirma la necesidad de recalculer los datos, al no estar ajustado como debiera la sensibilidad y precisión del sensor(Fig.32(b)).

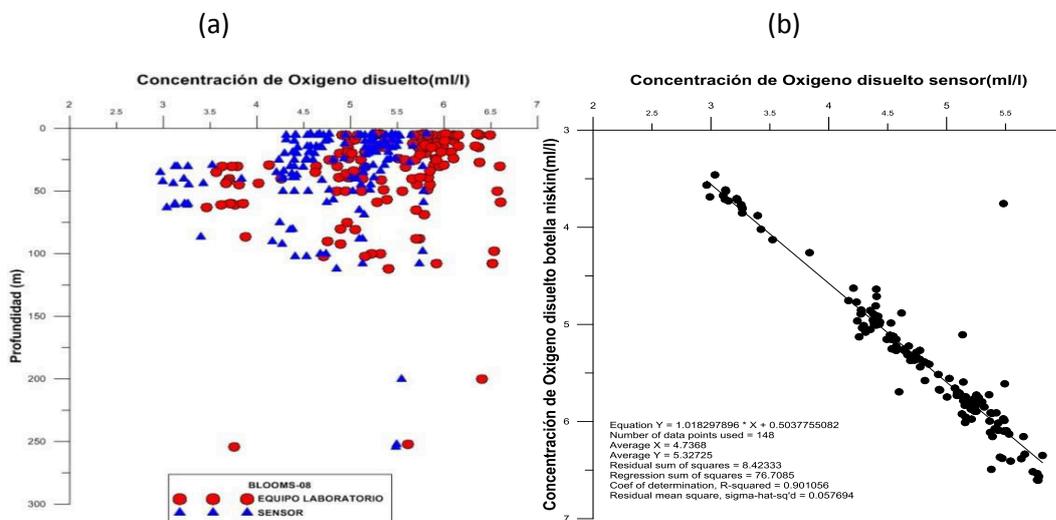


Fig.32: (a) Variación del oxígeno disuelto en la vertical (muestras discretas y datos de sensor). (b) Dispersión lineal de los datos de oxígeno (muestras discretas y datos de sensor).

En las siguientes figuras, se muestran los valores de oxígeno disuelto corregidos respecto a la medida de laboratorio (Fig.33(a)) y para que se muestre más visible los resultados se han eliminado los no corregidos (Fig.33(b)).

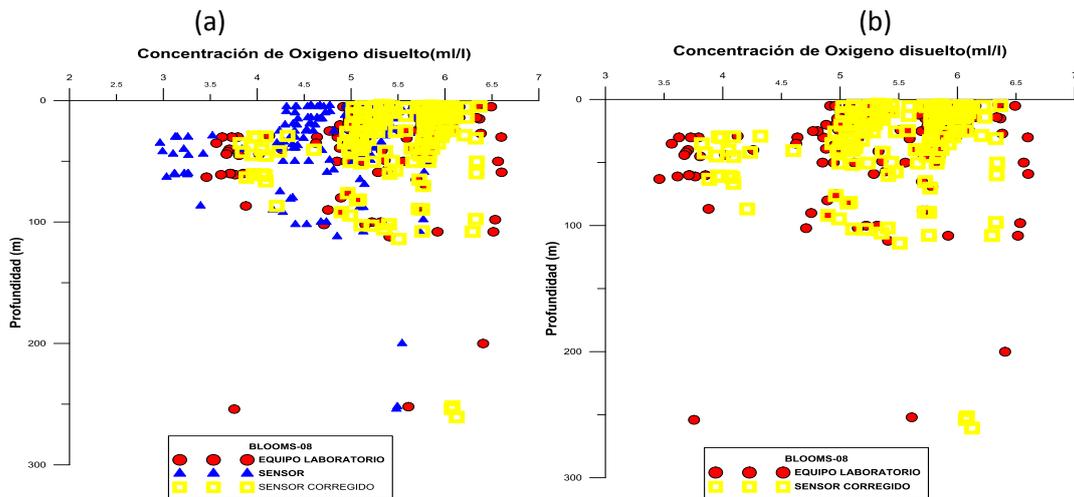


Fig.33.-(a) Oxígeno: datos de CTD corregido respecto a datos brutos de sensor de oxígeno y datos discretos. (b)Oxígeno: datos corregidos de CTD y datos de muestras discretas

➤ **Clorofila (clorofila-a)**

El procesado de datos de clorofila abordado se realiza de la misma manera, mostrándose a modo de segundo ejemplo los resultados obtenidos del CTD en la vertical para todas las estaciones muestreadas.

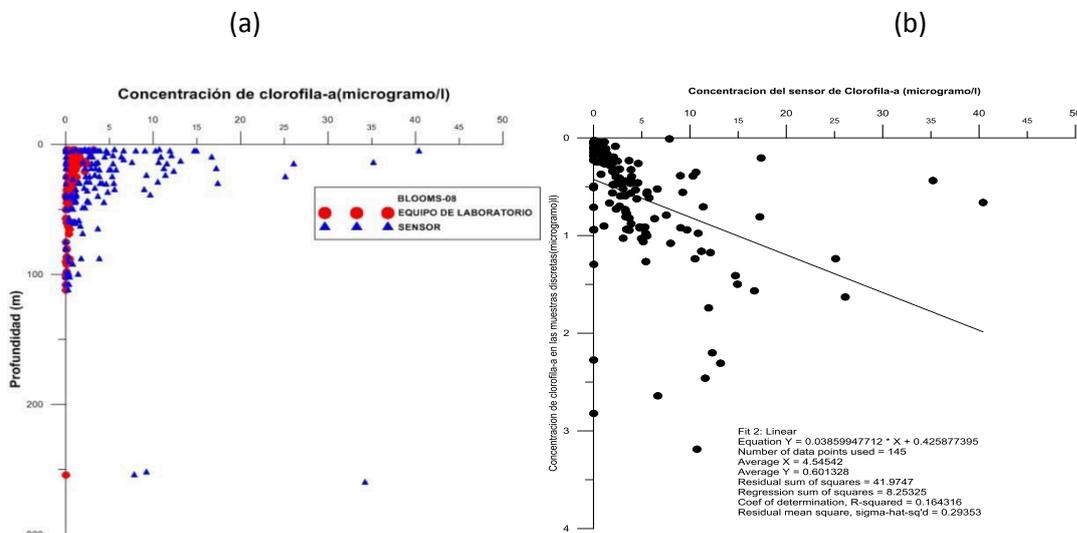


Fig.34: (a) Variación de la clorofila-a en la vertical (muestras discretas y datos de sensor). (b) Dispersión lineal de los datos de clorofila-a (muestras discretas y datos de sensor).

A continuación se repite la rutina anterior, ploteando los datos crudos y los corregidos, tras calcular la recta de regresión correspondiente y sus coeficientes a aplicar para la corrección (Fig.35(a)).

Y en último lugar, los datos crudos se han eliminado de la figura para mostrar más claridad sobre los resultados obtenidos y donde se aprecia, la mejora en los datos, ofreciendo una menor dispersión de los datos de CTD respecto a las muestras discretas tomadas.

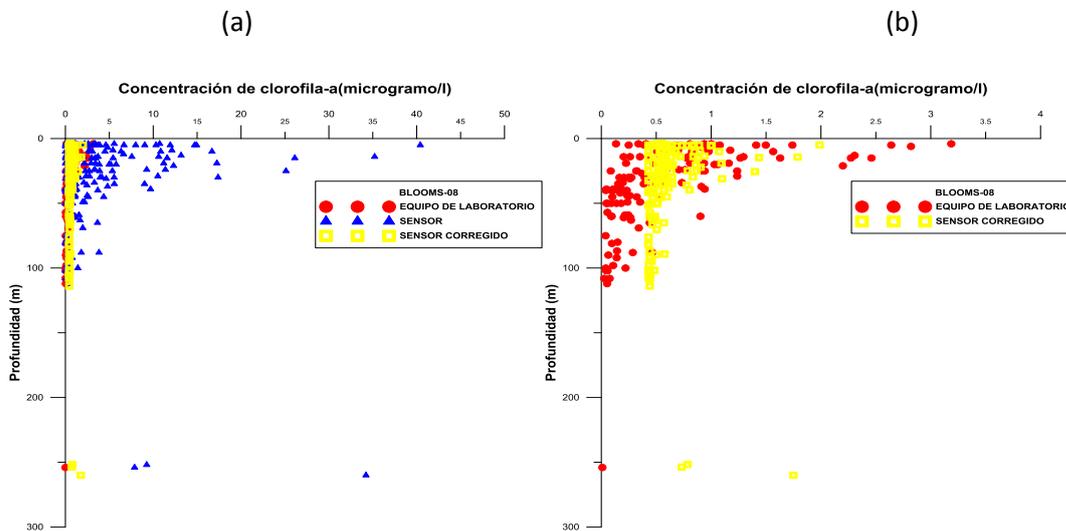


Fig. 35: (a) Clorofila: datos de CTD corregido respecto a datos brutos de sensor de oxígeno y datos discretos. (b)Clorofila: datos corregidos de CTD y datos de muestras discretas

Los resultados pone de manifiesto, sin duda aparente, la necesidad de calibración pre y pos-fondeo de cualquier sensor, independientemente del tipo que sea, si se quiere a posteriori garantizar la calidad de los datos, de lo contrario se hace necesario la corrección pos-procesamiento de los datos de CTD, lo cual es muchas ocasiones no es posible, al no disponer de roseta con la que contrastar o equipamiento con el que analizar.

Nota1: los datos de clorofila aquí presentados son una contribución de campo para el artículo "Phytoplankton functional community structure in Argentinian continental shelf determined by HPLC pigment signatures", al haber sido usados para la cuantificación de los pigmentos identificados.

Nota 2: Los datos de oxígeno se presentan por primera vez en esta tesis, como justificación a la necesidad de: Calibrar/verificar el sensor pre y pos-fondeo

Revisión y corrección del dato obtenido previo uso científico.

5.1.1.4. Otras campañas

Se ha hecho una selección de campañas con distinto grado de relación entre la medida de CTD y la medida de laboratorio, mostrándose así varias posibilidades que pueden llegar a darse en la vida real. Estas campañas son cruceros realizados en barcos alemanes en zonas de Canarias, financiados gracias a proyectos internacionales de cooperación entre ICCM-Universidad de Bremen-y otras instituciones internacionales, en los que durante varios años se monitorizó un estación fija llamada, ESTOC, dado su interés oceanográfico, con una boya DOLAN dotada de diversa instrumentación sumergida en su línea de fondeo además de en la misma boya.

Los resultados mostrados son los obtenidos para el sensor de oxígeno (SBE-43) acoplado a un carrusel de botellas niskin, junto con otros sensores, el cual se presupone que está previamente chequeado y calibrado, antes del inicio de la campaña

Buque	Año/Campaña	modOxi_	r ²	recta
R.V.Maria Sibilla Merian	2009/MSM04	CTD-911plus SBE-43	0,993502	Y=0.9989628499*X+ 0.5395167296
R.V.Poseidon	2007/360	CTD-SBE19 SBE-43	0.930022	Y = 0.8635807531 * X + 0.8320603038
R.V.Poseidon	2005/331	CTD-SBE19 SBE-43	0.213913	Y = -0.3042545472 * X + 6.374622423
R.V.Poseidon	2008/344-4	CTD-SBE19 SBE-43	0.902388	Y = 1.305059123 * X + 0.6175237508

Tabla 13: Resultados de la primera estación realizada en cada campaña.

A la vista de los resultados se interpreta:

- El coeficiente de determinación (R²) en tres de los cuatro de los casos es aceptable a excepción de la campaña P331, en donde el valor del coeficiente es muy bajo, de lo que se deduce una relación inexistente entre las variables, requiriendo por tanto resultados de otro sensor calibrado o de muestras discretas con las que poder corregir, previo a su interpretación.
- La dispersión lineal en tres de los cuatro casos, muestra una clara tendencia de los puntos a ajustarse a una recta, lo cual es símbolo de que existe relación entre las variables y de que por tanto la medida obtenida con el sensor es próxima a la obtenida con el equipo de laboratorio calibrado, es decir el sensor de oxígeno está calibrado.

5.1.2. P302, Campaña en el Mar de Irminger (CIS)

Campaña incluida dentro del proyecto ANIMATE (proyecto financiado por la Unión Europea de 4 años de duración, 2001-2004), para el estudio de tres estaciones fijas en el océano (CIS en el centro del mar de Irminger, PAP al oeste de Irlanda y ESTOC, cercana a las Islas Canarias).

La campaña P302 tenía por objetivo el estudio de la variabilidad a través de Estrecho de Dinamarca y realizar operaciones de mantenimiento, para lo cual se dispuso de 16 días (del 24/08 al 8/09 del 2003), embarcando y desembarcando del puerto de Reykjavik.



Fig.36: localización geográfica de la estación CIS

Participó únicamente personal científico del Instituto de Ciencias Marinas (IFM-Geomar) de Alemania, pero en el proyecto, participaba científicos del Centro Nacional de Oceanografía (NOC) en Southampton, el Instituto Canario de Ciencias Marinas (ICCM) en Las Palmas(España), el Instituto de Investigación Marina (MRI) de Reykjavik en Islandia y Scripps (Instituto de Oceanografía) en San Diego (EEUU).

5.1.2.1. Definición del tipo de campaña oceanográfica (condiciones de las aguas, duración de la campaña, objetivos,...etc.).

El Atlántico Norte presenta dos características principales de circulación, el giro Subpolar y el giro subtropical. Dichos giros se encuentran rodeados por importantes regiones donde se hallan las corrientes oceánicas de mayor relevancia del Atlántico Norte. Por ejemplo, la corriente Nortatlántica (NAC), se forma en el sur del límite del giro Subpolar y la corriente de las Azores (AzC), se forma al norte del límite del giro Subtropical.

En el Atlántico Norte, las corrientes principales forman circuitos de aguas cálidas y frías cuyo principal giro, que bordea al anticiclón de las Azores, está compuesto por el trío de la corriente del Golfo, la corriente de Portugal, la corriente de Canarias, además de la deriva Norecuatorial que cierra el sistema al llegar al Caribe (Schmitz y McCartney, 1993, [46]).

La estación CIS, se situó de manera estratégica para monitorización de ciertas variables físico-químicas con una boya anclada al fondo, dotada de sensores de CO₂, nutrientes y fluorescencia, además de sensores de presión y conductividad (microcats) y sensores de corrientes (correntímetros). Estos sensores requerían de operaciones de mantenimiento y limpieza en cada una de las campañas que habían programadas al año, y en algunos casos la sustitución por otro similar, por lo que era necesario llevar equipos de repuestos a bordo. Las campañas incluían muestreo de agua con botellas niskin con las que obtener perfiles verticales de las estaciones definidas.

5.1.2.2. Selección de sensores adecuados según parámetros a determinar. Ajustes y calibración

Se dispuso de un CTD 911 (Seabird Electronics Inc.), con el que realizar los perfiles de temperatura y salinidad, una roseta de botellas niskin con la que tomar muestras de agua para el posterior análisis de nutrientes-plancton -dióxido de carbono, un correntímetro para medir corrientes y una ecosonda para el estudio geofísico-geológico.

En particular, el ICCM, de las Palmas era el responsable de la puesta a punto del sensor de nutrientes pre-fondeo y de su limpieza y chequeo una vez se recuperara del mismo. En este caso, el sensor a usar fue un sensor químico llamado **NAS-3X** que como ya se detalló en capítulos anteriores (capítulo 3), requiere de una puesta a punto más compleja.

Tal y como se verá en el siguiente apartado, el sensor conviene que esté lo más afinado posible en su lectura (curva de calibrado con coeficiente de determinación lo más próximo a 1), puesto que son varios los factores que afectan a la medida durante el fondeo (presión, deterioro de los reactivos y estándar, ruido...etc.), que disminuyen la precisión y exactitud del dato. Por lo que se compararán los valores obtenidos de los estándares empleados con sus valores teóricos y se calculará su desviación estándar. Según resulte esta calibración, el fondeo se mantiene, o se retrasa hasta su reajuste y re-calibración.

El CTD instalado a bordo, participa también en el proceso de corrección futura de los datos, por lo que es importante se compruebe su estado y se haga varios lances de comprobación, para asegurar que todos sus sensores funcionan correctamente. Al igual que en la campaña anterior, los datos que de aquí se obtengan, se trabajarán con un software específico para obtener los ficheros de botella.

5.1.2.3. Defensa de la primera aproximación (desde el punto de vista científico y técnico).

Al igual que el caso anterior, parte de la necesidad de chequear y calibrar el sensor, para lo cual se necesita en este caso también de datos de un CTD y de datos de muestras discretas.

Se pone en marcha el mismo protocolo descrito en el punto 5.1.1.3 para el CTD y para la toma de muestras, tomando en este caso agua para el análisis de nitrato y nitrito y conservándose a -20°C hasta su análisis en laboratorio con el skalar. La corrección de la serie temporal obtenida con el NAS-3X, necesita de estos resultados para asegurar la calidad de la medida. Ahora bien, no es la única corrección a la que se somete los datos. Una vez se extrae el sensor, los datos sufren de un proceso de revisión y en algunos casos de corrección. A continuación se comenta por pasos la revisión que sufrieron los datos extraídos de la campaña P302 y como queda el dato en definitiva.

- Comprobación de la calidad de los datos tras la recuperación

Por lo general, los primeros datos que se obtienen se descartan, dado que el equipo necesita alcanzar estabilidad en la medida. Una vez se haya alcanzado, se procede a graficar los datos brutos (Fig.37(a)) y los datos que se obtienen tras eliminar algunos valores atípicos (Fig.37(b)).

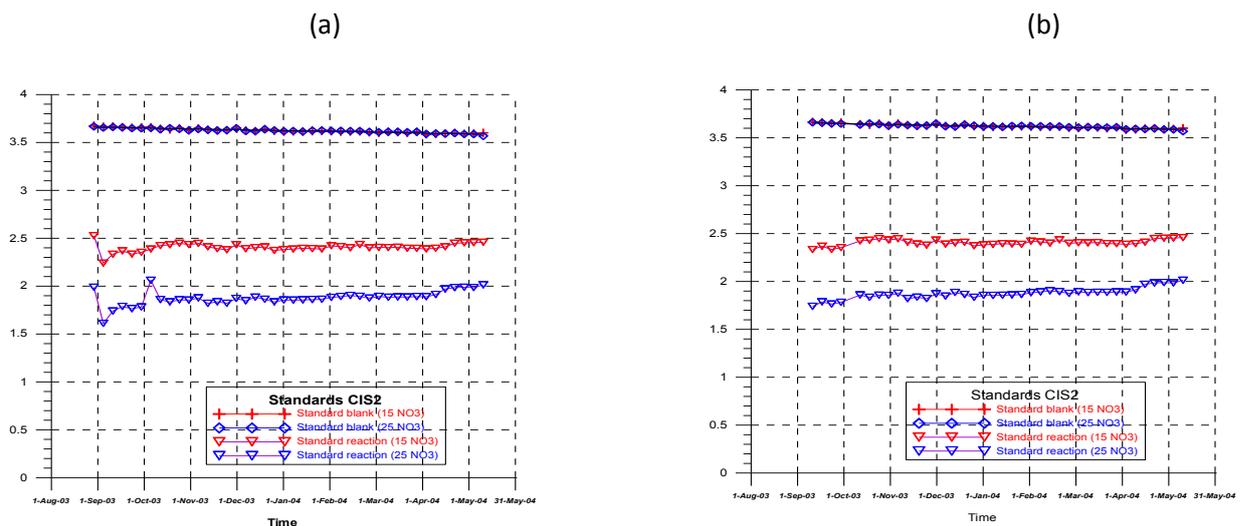


Figura 37. Señales del colorímetro para el blanco y el reactivo obtenidos de dos patrones (standard) analizados a bordo para la calibración durante el fondeo CIS2; (a) A la izquierda valores sin corregir, y (b) después de la corrección.

- Comparación de los resultados pre y pos fondeo de los patrones o estándares

Tras esta primera corrección, el siguiente paso es graficar los resultados obtenidos para los patrones elegidos por las dos vías elegidas: sensor NAS y skalar. Para ello lo primero es representar Fig. 38(a), los patrones preparados y analizados con los dos equipos propuestos. Al menos tres réplicas de 5 patrones diferentes de nitrato y otro tanto de nitrito (5, 10, 15, 20 y 25 $\mu\text{mol/l}$). La desviación estándar para cada grupo de patrones (test blanco) está comprendida en el rango de 0.03 a 0.1 tanto para nitrato como para nitrito. Correspondiendo los valores extremos, a medidas obtenidas en laboratorio.

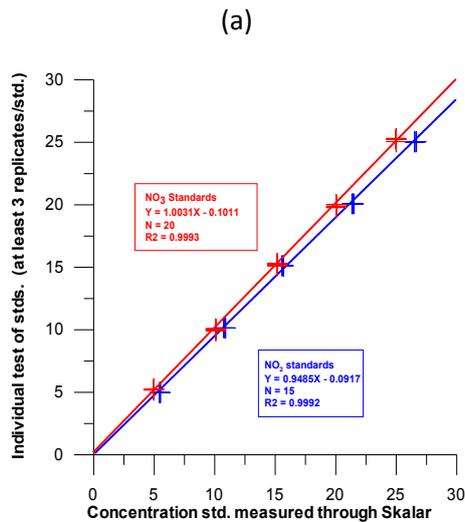


Fig.38 (a) Curva característica obtenida previa al fondeo de nitrato (rojo) y nitrito (azul)

A continuación se representa la variación de las absorbancias para las concentraciones seleccionadas antes y después del fondeo.

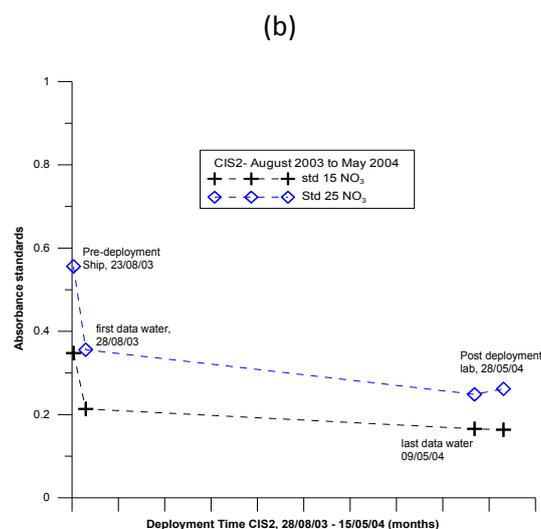


Fig.38(b) Absorbancia de los patrones (previo al fondeo y posterior al mismo).

En la Fig.38(b) se aprecia un descenso gradual de las absorbancias para los patrones analizados, previos y posteriores al análisis, lo cual es consecuencia principalmente a factores ambientales, a destacar la temperatura.

- Corrección de los datos obtenidos de las muestras.

El patrón es normalmente analizado con cierta periodicidad, tras comenzar el fondeo, puesto que se necesita su valor para re-calcular o corregir el valor de la muestra obtenido in situ. En el siguiente gráfico, se muestra el caso en particular de lo que se hizo en el proyecto ANIMATE,

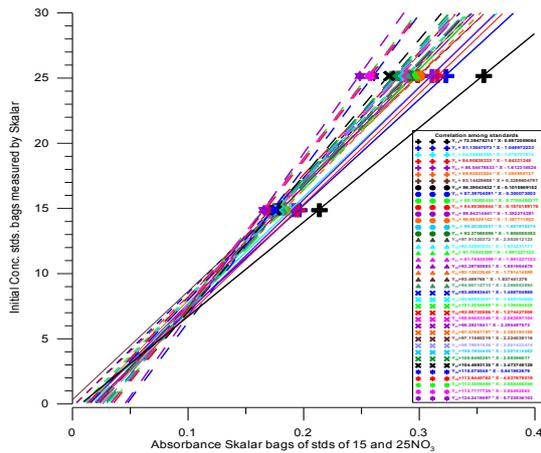


Fig.39: Correlación entre los valores de las concentraciones inicial, para ambos patrones y sus correspondientes absorbancias a lo largo del periodo de fondeo. Las correlaciones fueron usadas para calcular las muestras analizadas durante el fondeo.

También hay que realizar análisis de ruido, SNR (ruido químico) y repetitividad

En la siguiente Fig.40(a), se puede ver a lo largo del periodo de fondeo, la repetitibilidad de las dos muestras tomadas como blancos (15 y 25 NO₃), a lo largo de todo el fondeo y los valores de lectura de las muestras reales de agua de mar justo por debajo. En la Fig.40(b), se superpone el blanco de las muestras y de los patrones y se observa la diferencia entre ambas.

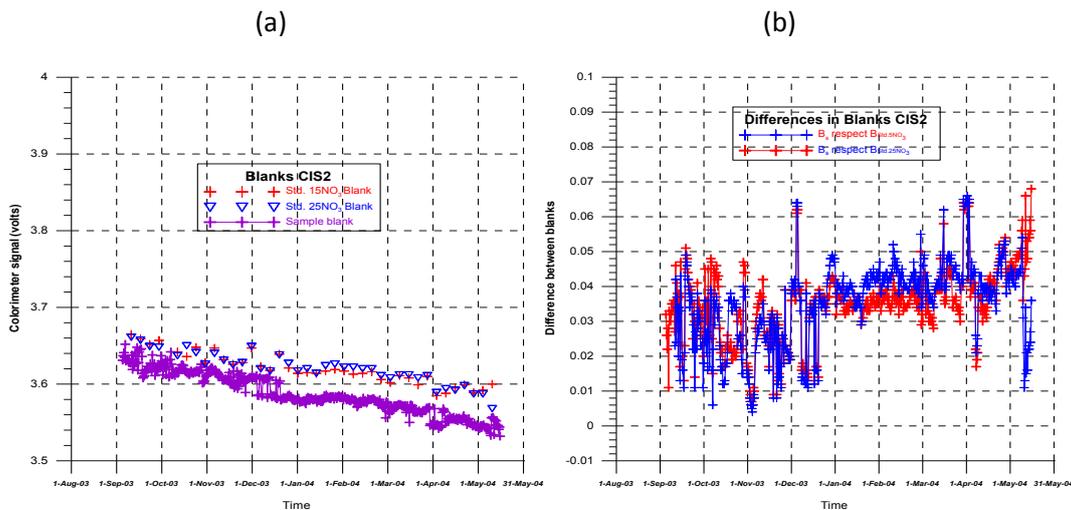


Fig.40(a) Blanco de los patrones y muestras para el periodo de fondeo CIS2; (b) Diferencias entre los patrones y las muestras mientras el sensor estuvo fondeado.

Hay que tener en cuenta también las variaciones en la vertical de la estructura donde está fijado puesto que aunque teóricamente el sensor se pone en una determinada profundidad, la cadena a la cual está sujeto, puede ascender o descender ligeramente en la vertical (Fig.41). De ahí, la importancia de poner sensores de presión que ayuden a conocer la profundidad exacta a la hora de la medida, y así poder corregir el dato y no considerarlo como un valor atípico.

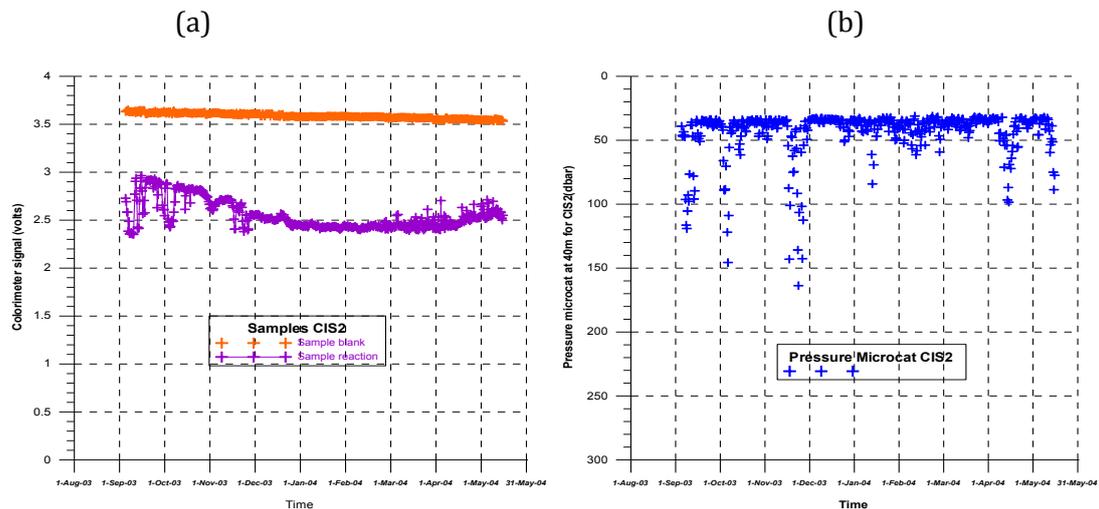


Fig.41 (a) Lectura del colorímetro en voltaje para muestras de agua de mar durante el fondeo CIS2. (b) Movimientos en la vertical mostrados por la presión del sensor instalado (incluye la estructura metálica del sensor biogeoquímico)

Se observa en la Fig. 41 (b), una presión nominal localizada en torno a los 37 m de profundidad pero también se aprecia que han habido varias ocasiones en las que el fondeo ha llegado incluso a estar por debajo de los 150m de profundidad. A estas profundidades, lógicamente los nitratos son mayores y en consecuencia, la lectura del voltaje del colorímetro también.

- Calcular la concentración con el patrón corregido

Antes de corregir los valores atípicos provocados por los movimientos en la vertical, hay que corregir los valores de nitrato tomados, lo cual está condicionado a las correlaciones obtenidas de los dos patrones semanalmente (Fig.39). Una vez se ha corregido esto, se pasa a estudiar la influencia de la presión sobre la concentración. En las siguientes figuras, 42(a) y 42(b), se muestra la tendencia de permanecer entorno a los 37m y en el rango comprendido entre los 6 y los 14 micromol/l.

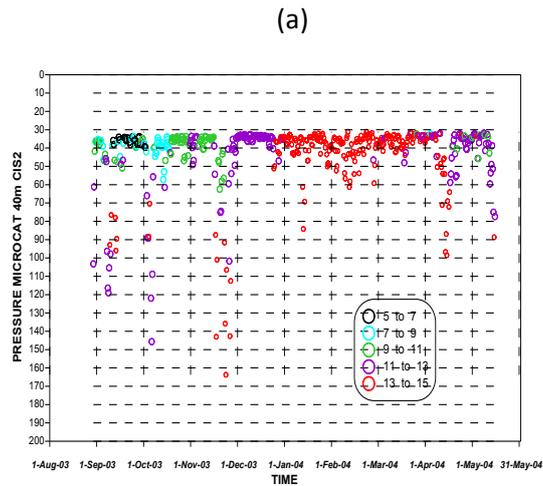


Fig.42: (a) Valores de muestras tomadas con el NAS en el CIS2 en función de tiempo y presión.

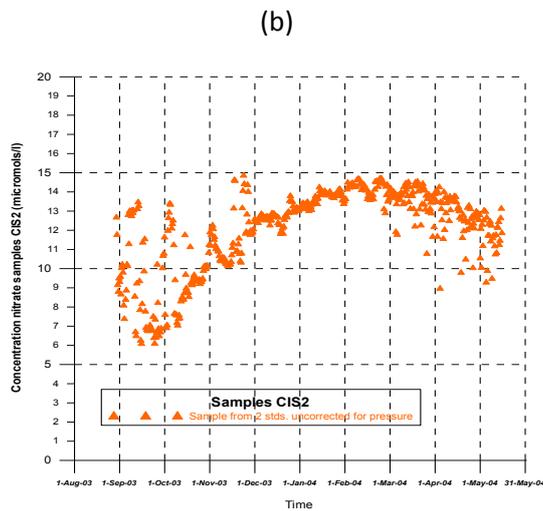


Fig.42: (b) Mismos datos mostrando variación estacional del nitrato.

Por lo tanto, es conveniente hacer una corrección de presión, considerando los bruscos cambios en la vertical y descartar todos aquellos que queden fuera del rango seleccionado (30 and 40 decibares) tal y como se muestra en las siguientes figuras 43(a) y 43(b).

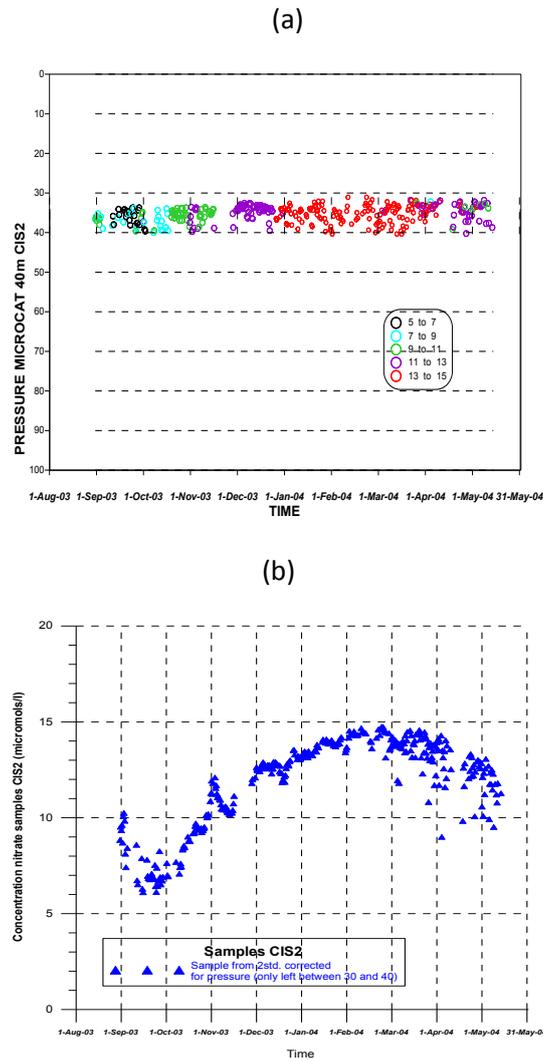


Fig.43: (a) Valores de muestras comprendidas solo en el rango de 30 and 40 decibar
 (b) Mismos datos mostrando variación estacional del nitrato.

Aun así, todavía se muestran valores atípicos. En este caso, son debido a variabilidad instrumental del periodo en estudio y por tanto, deba de hacerse una nueva corrección y filtrado (Fig.44(a)).

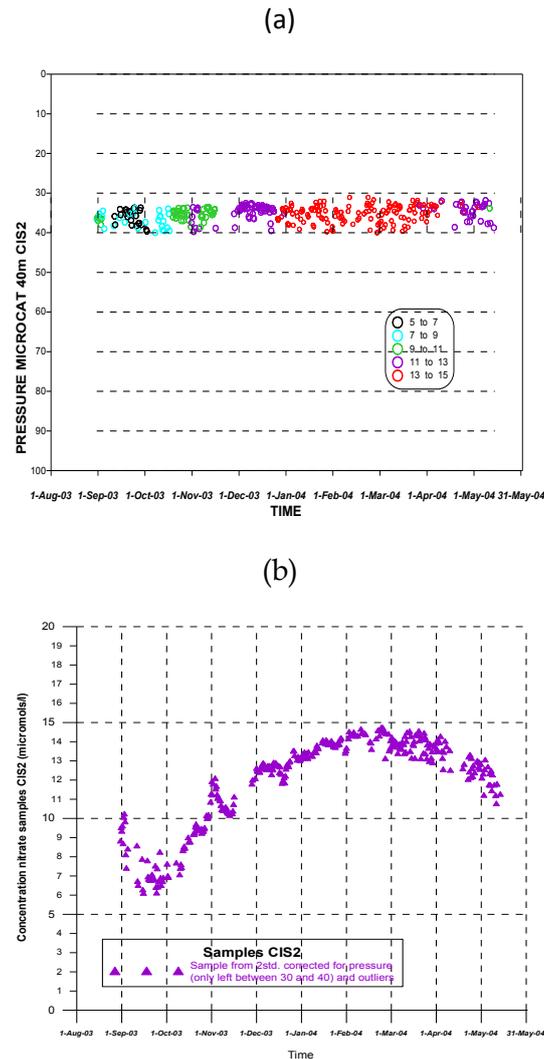


Fig.44: (a) Valores de muestras reales con presión y valores atípicos corregidos.
 (b) Mismos datos mostrando variación estacional del nitrato.

Una vez se han conseguido corregir todos los posibles valores atípicos de las muestras y patrones medidos con el NAS, solo resta comparar los datos analizados con el skalar a la mismas profundidades a las que se encuentra el sensor in situ (Capitulo 3, en el punto 3.3 Instrumentación Operacional in situ, en el 3.3.4 Ejemplos).

Vista toda la secuencia de procesos que sufre el sensor de nutrientes, previo a comparase con las muestras del skalar, no hay duda alguna de la importancia que tiene el calibrar y verificar el equipo, cuantas veces sea necesario hasta obtener la garantía de que realmente lo está, puesto que de lo contrario, será un añadido más a todas las correcciones ambientales y químicas al que se le somete o en el peor de los casos, no podrá fondearse, por no dar lecturas coherentes con sus patrones estándar.

5.1.3. Presentaciones técnicas y científicas.

Resultados de la sensórica in situ y del muestreo tradicional (CTD y roseta con botella niskin), realizado en los últimos 15 años se encuentran en las siguientes publicaciones y poster presentados a congresos, ferias y revistas.

1. Oceanology Internacional 2006.London. UK
Autores: C. Barrera, M. Villagarcía, J. Pérez-Marrero, J. M. Godoy, L. Maroto, L. Cardona, C. Llerandi, M.J. Rueda, O. Llinás
Título: Moored buoy network for surveillance, alert, control and marine observation in the canaries: Red ACOMAR Canaria.
2. World Maritime Technology Conference (WMTC). 6-10 de marzo, 2006. London.
Proceedings IMarEST, pp 135-141.
C. Barrera, M. Villagarcía, J. Pérez-Marrero, J.M. Godoy, L. Maroto, L. Cardona, E. González, C. Llerandi, N. Álamo, M.J. Rueda and O. Llinás.
Título: Red ACOMAR, Network for Marine Surveillance, Control and Observation in the Canary Islands Archipelago.
Tipo de participación: artículo y ponencia oral.
3. Luminescence 23, pp.276-277. Año 2008. ISSN: 1522-7235 Índice de impacto: 0,874
Autores: D. Vega Moreno, C. Llerandi, J. Pérez-Marrero, M. Villagarcía, M.J. Rueda, O. Llinás
Título: Phytoplankton pigment analysis by HPLC with fluorescence detection in South Atlantic
4. SLS 2008 / XIII International Symposium on Luminescence Spectrometry. Bologna (Italia).
Autores: D. Vega Moreno, C.Llerandi, J.Perez-Marrero, M.Villagarcia, M.J. Rueda, O.Llinás
Título: Phytoplankton pigment análisis by HPLC with fluorescence detection in South Atlantic.
Tipo de participación: poster
5. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom (in press), pp 135-141. Año 2009.
Autores: D. Vega Moreno, C. Llerandi, J. Pérez-Marrero, M. Villagarcia, M.J. Rueda, O. Llinás
Título: Determination of phytoplankton population in South Atlantic through the analysis of their pigment composition.
6. EGU (European Geosciences Union General Assembly). En abril 2009. Viena.
Conference Proceedings. Vol.11,2009-12555
Autores: C. Barrera, M. D. Gelado, M. J. Rueda, R. Morán C. Llerandi, L. Cardona, and O. Llinás.
Título: Saharan-dust event characterization as example of operational oceanography product from a multidisciplinary real-time monitoring network in the Macaronesian.
Tipo de participación: poster y presentación oral

Conference Proceedings. Vol.11,2009-8784

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, J. Pérez-Marrero, A. Cianca, C. Barrera, R. Santana, M. J. Rueda, y O.Llinás.

Título: Preliminar phytoplankton clasification in blooms at argentinian continental shelf and its influence with carbon cycle”

Tipo de participación: poster y articulo

Autores: A. Cianca, R. Santana, J. Pérez-Marrero, M. Villagarcía, C. Llerandi, L. Cardona, D. Vega-Moreno, C. Barrera, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: A decadal comparative analysis of the recent changes in subsurface temperature and salinity in both sides of North Atlantic Subtropical.

Tipo de participación: poster

7. Oceans 2009 IEE. En Mayo 2009, Bremen.

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, J. Pérez-Marrero, A. Cianca, C. Barrera, L. Cardona, R. Santana, M.J. Rueda, O. Llinás

Título: Phytoplankton communities estimate in South Atlantic Ocean and its dependence with physical and chemical factors

Tipo de participación: poster.

8. Euroanalysis 2009, Innsbruck (Austria)

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, C. Llerandi-García, M. Villagarcía Úbeda, M.J. Rueda, O. Llinás

Título: analysis of phytoplankton pigments composition in the Argentinian continental shelf.

Tipo de participación: poster.

9. SOLAS 2009. Open Science Conference: Barcelona

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, J. Pérez-Marrero, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Phytoplankton group classification by chemtax in South Atlantic Ocean next to Argentinian Continental shelf.

Tipo de participación: poster

10. XIII Congreso de la Asociación Española de Teledetección. Calatayud. 23-26 de noviembre del 2009.pp 169-172

Autores: J. Pérez Marrero, D. Vega Moreno, C. Llerandi, M. Villagarcía, M^a J. Rueda y O. Llinás.

Título: Dinámica de los florecimientos masivos de fitoplancton sobre la plataforma continental argentina

11. Ocean Science Conference. Portland, USA. Febrero 2010.

Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, A. Cianca, J. Pérez-Marrero, M.J. Rueda, O. Llinás.

Título: Classification of phytoplankton in Central East Atlantic (estoc): group variability in winter and at spring maximum.

Tipo de participación: poster

12. EGU (European Geosciences Union General Assembly). Vol. 12, EGU2010-10205, En mayo 2010. Viena.
Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M. Villagarcía, M.J. Rueda, O. Llinás.
Título: Study of phytoplankton group distribution in the NW African upwelling system and its relation with hydrographical parameters
Tipo de participación: poster
13. Ocean Carbon & Biogeochemistry Workshop , July 2010. San Diego, California, USA
Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M. Villagarcía, M.J. Rueda, O. Llinás.
Título: Classification of phytoplankton in South Atlantic next to Argentinian Continental shelf and its relation with hydrographical parameters.
Tipo de participación: poster
14. EGU (European Geosciences Union General Assembly). Vol. 13, EGU2011-8048, En mayo 2011. Viena. ISSN: 1607-7962
Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M.J. Rueda, O. Llinás.
Título: Phytoplankton ecoregions controlled by hidrographycal conditions in NW African upwelling
Tipo de participación: poster
15. OCEANS 2011 Conference &Exihibition, Santander (Spain).Jun 2011
IEEE Proceeding Oceans 2011, art nº 6003607
ISBN: 978-1-61284-4577-0088-0/11
Autores: L. Cardona, M. Villagarcía, Pérez-Marrero, R. Santana, A. Cianca,C. Barrera, C. Llerandi, D. Vega-Moreno, M.J. Rueda and O. Lliná.
Título: Thirteen years of drifting data. Surface currents in the Canary Islands region.
Tipo de presentación: ponencia oral y articulo

IEEE Proceeding Oceans 2011, art nº 6003478
ISBN: 978-1-61284-4577-0088-0/11
Autores: D. Vega-Moreno, C. Llerandi-García, A. Cianca, L. Cardona, M. Villagarcía, R. Santana, M.J. Rueda, O. Llinás.
Título: Variability of phytoplankton communities in Central East Atlantic (ESTOC)
Tipo de presentación: ponencia oral y artículo.
16. MARTECH 2011, Fourth International Workshop on Marine Technology, 22-23th September Cadiz. Intrumentation Viewpoint, autumn 2011, number11
Autores: A. Cianca, R. Santana, E. Delory, X. Remírez, C. Barrera, A. Lorenzo, C. Llerandi, L. Cardona, M. Villagarcía, D. Vega, M. González- Dávila, M. Santana-Casiano, M. J. Rueda and O. Llinás.

Título: ESTOC: New approach warrants long-term support to the oceanic observational program

Tipo de participación: poster

17. Estuarine, Coastal and Shelf Science 100(2012) 72-81. Índice de impacto: 2,247

Autores: D. Vega-Moreno, J. Pérez-Marrero, J. Morales, C. Llerandi-García, M. Villagarcía, M.J. Rueda and O. Llinás.

Título: Phytoplankton functional community structure in Argentinian continental shelf determined by HPLC pigment signatures.

18. EurOceans 2013, hot topics conference - A changing ocean (6-8 Nov. 2013, PLOCAN, Gran Canaria, Spain).

Autores: J. Viera, T. Morales, A. Lorenzo, C. Barrera, D. Vega, L. Cardona, C. Llerandi, M.J. Rueda and O. Llinas

Título: Improving ocean monitoring strategy in the Macaronesia with Unmanned Autonomous Marine Gliding Vehicles

Tipo de participación: poster

5.2. Sistema desarrollado: monitorización desde plataformas autónomas desatendidas, buques u otro escenario sensible.

En el capítulo 4, se hacía una descripción teórica del sistema y se aplicaba a dos escenarios concretos, en los que se habían hecho pruebas, tras realizar varios experimentos en laboratorio y evaluado la afinidad del polímero a distintos tipos de combustibles.

Sin embargo, dada de versatilidad del dispositivo, en cuánto a componentes de instalación se refiere, el campo de aplicación es mayor y existen otras aplicaciones posibles en las que debe de controlarse el vertido de hidrocarburos, tales como:

- Acuicultura: Una de las principales fuentes de ingresos actuales de la pesquería deriva de los cultivos marinos (tanto a nivel de peces como mariscos). Resulta pues evidente, que el hábitat donde tienen lugar estas explotaciones comerciales, deba de mantenerse con unas condiciones saludables en lo referente a la calidad de sus aguas. Garantizar en la medida de lo posible dicha calidad tiene como elemento fundamental el control de la presencia de hidrocarburos. Disponer de sistemas detectores alrededor de las plantas de acuicultura tanto en mar abierto (peces) como en rías (peces y mariscos), aumenta las garantías de disponer de condiciones óptimas para el cultivo de las especies de interés.

De ahí que la calidad de las aguas, sea una responsabilidad no solo moral, sino también económica, dado que Canarias, representa el 24% de la producción nacional, frente a 28% que aporta Levante o el 29% que aporta Andalucía.

Es por ello que asegurar una franja de seguridad alrededor de las jaulas y el acondicionar a los barcos encargados de alimentar estas granjas, con los dispositivos desarrollados, sean algunas de las posibles opciones a adoptar, para el correcto desarrollo de la actividad y garantizar la calidad del producto.

- Zonas de baño y recreo: el turismo de playa es para la mayoría de localidades y zonas de costa, la principal fuente de ingresos económicos. Pensar que un derrame de hidrocarburos cerca de dichas áreas y la consecuente contaminación de la franja costera durante un largo periodo de tiempo (años), pueda quebrar el equilibrio económico de una región (o país), da una muestra más que significativa de la importancia de que supone mantener bajo control el buen estado de la salud de las playas. Así, la idea de poder disponer de redes de medida en lugares estratégicos capaces de advertir la proximidad de una mancha por hidrocarburo a la deriva dirigiéndose hacia costa, podría evitar grandes catástrofes medioambientales, y consecuentemente, desequilibrios irreversibles en materia económica para las zonas afectadas.

Al igual que en otras aplicaciones y derivado de la configuración del sistema, los propios servicios de mantenimiento de playas, podrían hacerse cargo de la puesta a punto y mantenimiento de estos dispositivos. Al mismo tiempo, el departamento medioambiental del propio ayuntamiento podría hacerse cargo del seguimiento y control de los datos facilitados por el sistema de monitorización propuesto, a la vez que podrían ser los encargados de advertir a las autoridades competentes en la materia, ante la presencia de una mancha de sustancia contaminante en las inmediaciones de la zona de baño.

- Centrales Térmicas: derivado de la función que desarrolla, y por consiguiente la importancia que supone el correcto funcionamiento de una central térmica en determinadas zonas, sus dirigentes no puede permitirse errores derivados de la contaminación del agua de refrigeración de dicha central. Suponer que en el bombeo de agua, por parte de la central hay presencia de hidrocarburos, podría derivar en un problema de importantes consecuencias, tales como dejar sin suministro a una determinada parte de la población.

Al igual que en el resto de casos comentados, aumentar la seguridad medioambiental, con el objetivo de mantener en óptimas condiciones la calidad del agua requerida para el correcto funcionamiento de la central térmica, es una tarea obligada. Por tanto, una aplicación potencial más del sistema propuesto, es la monitorización en zonas próximas a la toma de agua por parte de una central térmica. De igual forma, sus técnicos serían perfectamente personas válidas y cualificadas para llevar a cabo el mantenimiento que requiere el sistema detector de hidrocarburos.

- Plantas de Desalación: al igual que en el caso anterior, una planta de desalación de agua de mar (supongamos por osmosis inversa), requiere una calidad de agua a ingerir y posteriormente poder desalar en condiciones óptimas. Esto hace, que sea obligado controlar la calidad del agua que es bombeada del mar para producir agua dulce tanto para regadío como abasto.

Una vez más, la importancia que supone para una determinada zona, dependiente de una planta de desalación mantener la calidad del agua de mar en óptimas condiciones, hace casi obligado en disponer de un sistema detector de la posible presencia de sustancias contaminantes, como son los hidrocarburos, los cuales podrían causar el mal funcionamiento

de dicha planta y por consiguiente, disminuir el rendimiento de ésta o bien, su paralización total (ni mencionar cabe las consecuencias que eso conllevaría).

- Zonas de especial sensibilidad (reservas marinas y marítimo-terrestres): finalmente, dentro de las principales aplicaciones potenciales del sistema propuesto, se encuentran las propias áreas protegidas debido a su gran valor ecológico y paisajístico. Mantener en óptimas condiciones medioambientales estas zonas es tarea muy importante por parte de las autoridades competentes. Éstas deben ser conscientes de que la fragilidad de estas áreas es directamente proporcional a su importancia ecológica. Por tanto, deben ponerse a disposición de su protección, todos los medios disponibles, sin escatimar medios.

El poder disponer de una red de estos dispositivos, colocados de manera adecuada a lo largo de una franja costera capaz de detectar la presencia de hidrocarburos con antelación a su llegada al área protegida, aumenta las posibilidades de mantener en buenas condiciones las áreas preservadas.

- Estación depuradora de agua residual (EDAR's): también llamada planta de depuración, tiene el objetivo genérico de conseguir, a partir de aguas negras o mezcladas y mediante diferentes procedimientos físicos, químicos y biotecnológicos, un agua efluente de mejores características de calidad y cantidad, tomando como base ciertos parámetros normalizados.

En general, las estaciones depuradoras de aguas residuales tratan agua residual local, procedente del consumo ciudadano en su mayor parte, así como de la escorrentía superficial del drenaje de las zonas urbanizadas, además del agua procedente de pequeñas ciudades, mediante procesos y tratamientos más o menos estandarizados y convencionales. Existen también EDAR que se diseñan y construyen para grandes empresas, con tratamiento especializado al agua residual que se genera.

5.2.1. Viabilidad económica del sistema

Considerando el sistema propuesto cómo un dispositivo de alarma temprana, con capacidad para detectar la presencia/ausencia de hidrocarburos en agua de mar, los costes que supone su diseño, integración, puesta en operación y fácil mantenimiento se hace verdaderamente factible en forma de producto comercial.

Los diferentes elementos necesarios para su construcción y puesta en operación cuentan con diversos proveedores a nivel tanto nacional como internacional, haciendo que la oferta sea amplia y no tengan que contemplarse situaciones de exclusividad, lo que habitualmente supone un incremento del precio final para el usuario.

De manera genérica, habiendo incluso considerado particularidades tales como la ubicación, frecuencias de muestreo, nivel de mantenimiento, los costes de desarrollo de un sistema como el planteado deberán estar normalmente en importes muy por debajo de la mayoría de dispositivos destinados al mismo fin, pudiendo hablar de importes inferiores al 50% respecto a éstos.

Para el caso concreto de una embarcación de mediano porte (eslora inferior a 50 metros), y considerando un sistema compuesto por una red de 10 detectores (5 metros de longitud cada uno) ligados a un receptor común asociados a su vez a un visor y gestor de la información generada, se estima un precio medio entorno a los 20.000 €, pudiendo esta cifra fluctuar sobre un 10-15% en función de determinadas particularidades de la embarcación.

En base a las prestaciones y particularidades ya mencionados del dispositivo planteado, varios son los sectores socio-económicos interesados en su aplicación y uso. Desde el propio sector naval, de manera concreta, hasta el resto de sectores que integran el marítimo-marino (turismo, náutica, medioambiente, acuicultura, marina mercante,...).

Por tanto y tras todo lo expuesto, se considera plenamente viable la posible comercialización del sistema propuesto, con claras opciones de ser implementado en futuros desarrollos a corto plazo en el entorno socio-económico y aplicaciones previamente mencionadas, teniendo en cuenta para todos los casos a modo de denominador común, la normativa vigente a tal efecto, tal y como incida de manera explícita en la DM 2000/60, o bien los protocolos MARPOL en términos de contaminación marina por hidrocarburos y sustancias derivadas.

5.2.2. Ventajas del uso del polimérico

5.2.2.1. Ensayos en tiempo real, pruebas de envejecimiento y biodeposición.

El experimento ha consistido en sumergir por un periodo de 10 meses en el muelle de Taliarte, varios trozos del sensor comercial, enumerados del 1 al 10 (número de meses) dentro unos de tubos de cobre. Cada mes se ha ido sacando uno del agua y usándose sobre una disolución de concentración conocida (combustible + agua) para comprobar si perdía alguna de sus propiedades. A la vez, en el laboratorio se ha analizado la misma disolución con un sensor nuevo (recién cortado) comparándose los tiempos de respuesta obtenidos por ambos. Los resultados obtenidos quedan recogidos en las siguientes figuras:

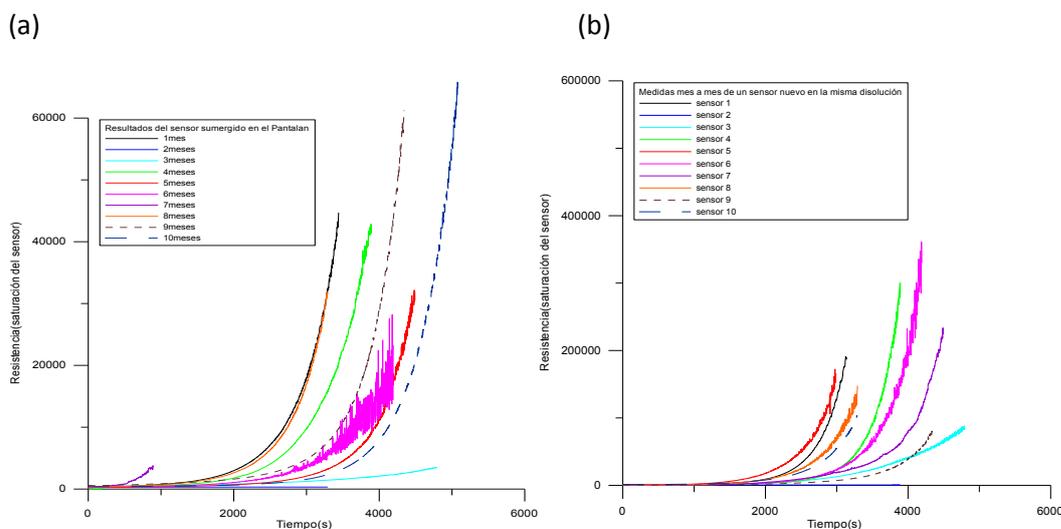


Fig.45: (a) Estudio de envejecimiento y biodeposición del sensor polimérico durante 10 meses. (b) Comportamiento de un sensor nuevo (sin usar) sumergido en la misma disolución que la usada en el caso (a).

En 8 de los 10 sensores estudiados (Fig.45(a)), se aprecia como el sensor no sufre alteración en sus propiedades pese a haber permanecido sumergido en el agua de mar. Solo dos sensores (mes 2 y mes 7) sufren desviaciones considerables del comportamiento esperado. El sensor 2 no detecta nada y el 7 responde especialmente rápido.

La misma disolución en la que se probaron los sensores envejecidos mes a mes, fue usada para comprobar si un sensor nuevo era capaz de detectar más rápidamente o si por el contrario se comportaba de idéntica manera. El resultado se muestra en la Fig.45(b), observándose claramente que en la disolución en la que sumergió el sensor envejecido, tras permanecer dos meses sumergido, tenía que estar mal preparada, al no apreciarse tampoco comportamiento alguno por un sensor nuevo recién cortado y poseer la misma proporción de gasoil : agua que el resto de las disoluciones empleadas.

Por el contrario, el sensor que había permanecido 7 meses sumergido y que mostraba un comportamiento exponencial temprano, tuvo que sufrir algún proceso de adsorción de algún contaminante o sustancia afín al sensor, dado que al sumergir un sensor nuevo, en la misma disolución causante de tal respuesta, el comportamiento no se repitió, sino que tuvo el esperado.

Así pues, como primera conclusión, se podría decir que el elemento sensor no sufre envejecimiento que modifique sus propiedades como resistencia, y que la biodeposición que se produce sobre la malla protectora del sensor no se produce si el sensor está sin ella.

Para poder estudiar en detalle mes a mes y que no se solaparan tanto los resultados obtenidos, se estudió el comportamiento de cada sensor en los primeros minutos, tal y como se muestra a continuación:

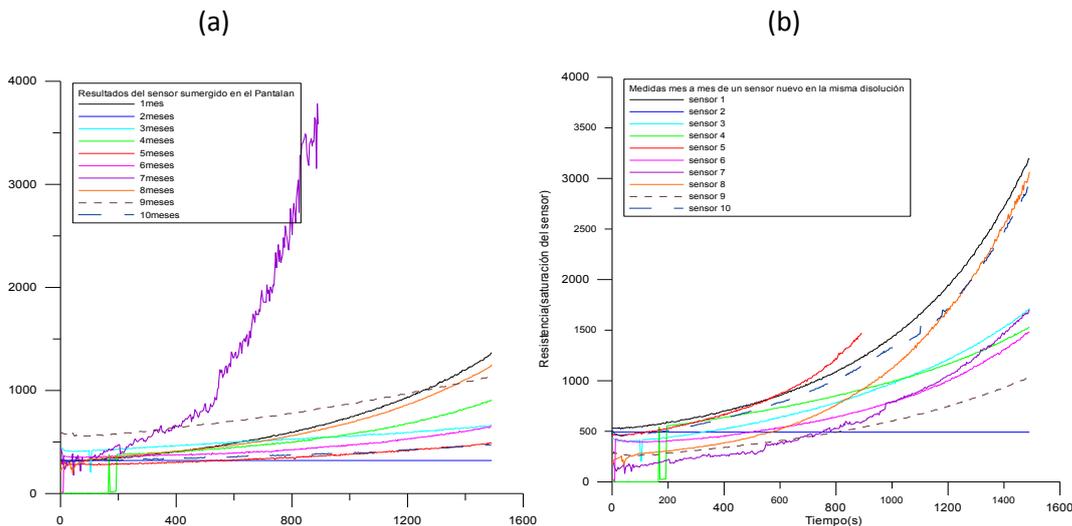


Figura 46: (a) Estudio de envejecimiento y biodeposición del sensor polimérico durante 10 meses en los primeros 30 minutos (b) Comportamiento de un sensor nuevo (sin usar) sumergido en la misma disolución que la usada en el caso (a).

Con lo que se puede observar más claramente el comportamiento de ambos sensores y deducir:

- Una menor desviación entre ellos en cuanto a la saturación gradual y exponencial de los sensores que han sufrido envejecimiento frente a la que se observa con sensores secos y nuevos.
- También se aprecia que no hay relación entre la saturación del sensor que permanece un mayor número de meses sumergido y la respuesta que ofrece (no crecen consecutivos).
- Respuesta más temprana y por tanto detección más rápida de hidrocarburos en los sensores nuevos, lo cual si indica cierto grado de deterioro en sus propiedades, pero no la pérdida de su funcionalidad. De ahí que sea necesario realizar tareas de mantenimiento trimestrales en los primeros meses de su instalación, hasta comprobar la cantidad de incrustaciones que se producen y en función de los resultados actuar.

5.2.2.2. Comparativa con el sensor óptico seleccionado

Considerando las limitadas prestaciones del polimérico y comparándolo con el óptico en pruebas, se muestran resumidamente algunas de las ventajas que ofrece el uso de uno respecto al otro:

Sensor óptico (Turner)	Sensor polimérico (OPW)
Adherencia de microorganismos sobre la lente. Obstrucción de la luz y alteración de la medida	No se ven afectado por adherencia de ningún microorganismo
No apto para el cumplimiento de MARPOL LD ≤500microgramo/l	Apto (si se complementa con muestreo) LD alcanza y detecta las 15 ppm de concentración máxima permitida
Su medida puede verse enmascarada ante la presencia de MOD O MOP	Su medida no se ve afectada por la presencia de MOP-MOD
Sensor básico: 600m, rango 500microg/l, plástico +cable pigtail de 10m aproximadamente.....2300euros	Sensor polimérico de 1,8 metros(6pies), con cable de alimentación de 3,1m Rango: 1-3kohm "ausencia" 30-200kohm "presencia" aproximadamente.....250euros
Requiere de ajustes de sensibilidad (escala) para garantizar la máxima ganancia.	No se pueden realizar ajustes, por tanto no requiere de formación técnica especializada
Calibraciones periódicas para garantizar la medida	No se puede calibrar por tanto no requiere de formación técnica especializada

Tabla14: Comparativa entre ambos sensores

5.2.2.3. Presentaciones técnicas y científicas.

La investigación realizada para caracterización del sensor ha servido como base para la participación en congresos internacionales, seminarios o jornadas y revistas de divulgación, tales como:

- EGU (European Geosciences Union General Assembly). En abril 2009. Viena.
Autores: C. Barrera, M.J. Rueda, R. Morán, C. Llerandi and O. Llinás
Título: SeaMon-HC buoy, a specific real-time-lightweight-moored platform as a tool for fast hydrocarbon detection.
Tipo de participación: poster
- Oceans 2009 IEE. En Mayo 2009, Bremen.
Autores: C. Barrera, M.J. Rueda, C. Llerandi and O. Llinás
Título: Seamon-HC, a specific real-time-lightweight-moored buoy platform for fast hydrocarbon detection.
Tipo de participación: poster
- Seminario de Puertos Verdes Macaronésicos, en Madeira, organizado dentro del Proyecto MacSimar.
Ponencia oral y asistencia a las conferencias los días 19 y 20 de octubre del 2010.
Título: BAIP2020, buque autómatas, polivalente e inteligente.
- Boletín Marino Marítimo Macaronésico (B3M), nº 2, pág 11. Septiembre del 2010.
Autores/AS (p.o. de firma): Carolina Llerandi y Carlos Barrera
Título: Diez unidades de boyas Sea-Mon HC constituyen actualmente La red de monitorización específica de hidrocarburos en los principales puertos de la región macaronésica.
- XI Jornadas de Costas y Puertos. Ponencia oral y asistencia a conferencias.
Días 5 y 6 de mayo, en Las Palmas de Gran Canaria. 2011
Título: Monitorización en zonas portuarias: herramientas para el control y gestión de episodios contaminantes
- Oceans 2011 IEE/OES (Oceans of Energy for a Sustainable Future). En Junio 2011, Santander.
IEEE Proceeding Oceans 2011, art nº 6003624
ISBN: 978-1-61284-4577-0088-0/11
Autores: C. Llerandi, C. Barrera, D. Gelado, L. Cardona, M. Villagarcía, M.J. Rueda, D. Vega, O. Llinás.
Título: Early detection of hydrocarbons in the marine environment
Tipo de participación: oral

Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras abiertas

6.1. Resumen

La necesidad de poder realizar observaciones de los fenómenos naturales del océano así como de conocer aquellos parámetros físico-químicos que condicionan la cadena trófica, han propiciado el desarrollo constante de toda la instrumentación con la que poder medir, llegando en ocasiones a ser capaz de predecir o simular ciertos acontecimientos antes de que se produzcan, y siendo por tanto capaz de mitigar el daño previo a su evolución natural.

La instrumentación tradicional y la instrumentación operacional son las herramientas con las que se han realizado estas mediciones y las que han permitido conocer que concentración de oxígeno o cuantos nutrientes deben de haber en el mar para impedir que se den condiciones de anoxia o de eutrofización, saber si hay aportes o entradas de otras masas de agua según se den valores de salinidad y temperatura, cual es la evolución de un vertido de hidrocarburos o qué tipo de algas o peces existen en función del tipo de pigmentos de detecten. Estas son tan solo algunas de las posibles deducciones que se extraen de las mediciones realizadas en el océano (puesto que existen muchas más a nivel biológico, físico y geológico) pero suficientes para reflexionar y llegarse a plantear la importancia que tiene el aparato o el sensor con el que se realiza la medida, es decir la importancia que tiene su elección, dentro del amplio abanico comercial que existe, así como la adecuada operación y mantenimiento del mismo, puesto que en ocasiones la observación y monitorización no se realiza en zonas próximas al laboratorio o taller donde se dispone de todo el material, sino en lugares remotos a los que accede por mar donde se realizan mediciones discretas (campañas oceanográficas) o donde se fondean dispositivos en boyas para monitorización in situ.

Esta tesis quiere mostrar, basada en la experiencia del doctorando de casi 10 años de trabajo en el mantenimiento de equipos con los que calibrar/verificar sensores, las dificultades técnicas diarias a la hora de estudiar un fenómeno, el presupuesto económico para adquirir un determinado equipo, el no encontrar un sensor con las prestaciones buscadas... etc., dos aspectos clave:

- ✓ Por un lado la necesidad de que el equipo o sensor que se use haya sido previamente chequeado (verificado con metodología validada o calibrado si estima conveniente), puesto que en ocasiones no se dispone de un segundo sensor o de una muestra de agua con que comparar y corregir.
- ✓ El uso de sensores y sistemas desarrollados por pequeños grupos de investigación, por lo general más económicos, que pueden poseer mejores prestaciones, requerir menor mantenimiento y no tener que ser un experto para su mantenimiento.

Estas fueron las dos aproximaciones planteadas en el capítulo 1 y los resultados de las dos campañas oceanográficas, BLOOMs y P302, así como al sistema de detección de

hidrocarburos desarrollado, argumentan justificadamente el hecho que la necesidad de chequeo de los sensores, y la investigación y/o desarrollo de sistemas se conviertan en una obligación y de que lo que realmente importa para hacer ciencia es la calidad y no la cantidad de los datos.

6.2. Conclusiones

En base a todo lo expuesto, se llega a las siguientes afirmaciones:

1. Cada sensor posee una ficha técnica con la fecha de calibración de fábrica y el periodo de cobertura de la misma. En ocasiones será posible comprobar su buen funcionamiento, mediante verificaciones realizadas por los mismos usuarios (técnicos o científicos), aunque se recomiende el envío a fábrica cada 1-2 años para una revisión más exhaustiva.

La lectura interrumpida o errónea podrá ser debido al efecto de la turbidez o adherencia de microorganismos en el caso de los sensores ópticos, o a la carencia de reactivos/patrones en el caso de sensores químicos. También existen problemas de electrónica y/o alimentación, cuyo resultado son series temporales “a saltos” o valores de saturación durante cierto intervalo de tiempo. Según el caso, su puesta a punto puede pasar por esperar a que las aguas vuelvan a estabilizarse (suspensión de material orgánico particulado), una simple limpieza con algún disolvente que no sea abrasivo, llenado de bolsas, chequeo de la electrónica o sustitución de la batería (capítulo 3 y capítulo 5.1)

2. Queda demostrado tanto por motivos científicos como económicos, que el sensor no posee la misma robustez ni estabilidad que un equipo de sobremesa; por ello, requiere una atención más estricta, tanto previo a su uso, como durante el funcionamiento del mismo, especialmente si se trata de fondeos o campañas de larga duración. En ocasiones, se monitorizan áreas durante meses, sin embargo no todos disponen de comunicación vía satélite o de la cercanía necesaria a tierra para comunicación por WIFI. De ahí que sea crucial realizar el mayor y más completo análisis previo a la adquisición y uso del sensor.

3. Pese a que la sensórica instalada en fondeos ha ido disminuyendo el número de campañas oceanográficas en la última década, limitándolas únicamente a campañas de mantenimiento y sustitución de sensores, no está clara que sea la opción más conveniente, para todas las observaciones, puesto que según el tipo de sensor y el parámetro a monitorizar puede requerir un mayor o menor mantenimiento y su corrección (tras recuperarlo del fondeo) puede necesitar de más medidas que los perfiles de pre/pos-fondeo. Por el contrario, el muestreo tradicional de agua, (botella niskin + CTD) pese al gasto que conlleva de combustible y personal del buque, supone una garantía en la calidad del dato siempre y cuando se respeten los protocolos de muestreo, almacenamiento y conservación de la muestra.

Por tanto, la cuestión está en el tipo de fenómeno y la cantidad de datos necesario para estudiarlo, entenderlo y llegar a conocerlo.

4. El desarrollo de dispositivos y conseguir además que sean versátiles a distintos escenarios, permite cubrir más campos con una misma inversión económica y por tanto rentabilizar el sistema frente a propuestas comerciales existentes (capítulo 4 y capítulo 5.2). Sin embargo, hay que tener en cuenta las limitaciones del sistema presentado y que únicamente caracteriza el área, requiriendo por tanto de otras técnicas si se requiere una estimación de la concentración e identificación de los compuestos responsables de la señal (cromatografía de gases-masas).

Con el sensor polimérico en particular, comentar que se han hecho pruebas para conocer sus límites de detección, pero al desconocerse la composición exacta del polímero, no se ha conseguido establecer un límite por debajo de 1ppm (en el 100% de los casos estudiados), pese a que hayan existido detecciones a concentraciones inferiores, por lo que a nivel de calidad de aguas, dependiendo de los límites establecidos en la directiva de cada país, podrá ser útil o no.

Si bien, es totalmente funcional para la detección de vertidos, manchas y fugas de combustibles puros y en el caso de sentinas que superen los 15ppm también lo es tal y como se demostró en el capítulo 4.

6.3. Trabajo por realizar

- I. **Cuantificación de sensor polimérico y por tanto del dispositivo con cromatografía de gases-masas u otra técnica de similar prestación.** Es decir identificar a qué tipo de compuestos es más sensible o vulnerable de los presentes en los combustibles puros.
- II. **Búsqueda de nuevos materiales más económicos o de pinturas inertes a la incrustación o adherencia de microorganismos pero resistentes a la corrosión del medio marino (IP68).** La boya suele ser pintada con pinturas especiales que evitan este deterioro, sin embargo, en los sensores químicos u ópticos, son muchos los organismos que se adhieren a las lentes y a sus conectores provocando el enmascaramiento de la medida y en ocasiones la desconexión de la fuente de alimentación (debido al peso de los organismos), provocando el fin de la monitorización e incluso la rotura sensor si le entra agua a la electrónica.
- III. **Búsqueda de nuevos sensores comerciales para implementar en la boya cuyo rango sea adecuado para MARPOL y así cuantificar los vertidos sin necesidad del muestreo y posterior análisis en laboratorio.** La integración de un sensor óptico en la boya SeaMon-HC ha sido realizada, sin embargo, el límite de saturación del sensor es muy bajo en comparación con el sensor polimérico, y al ser óptico desde que la lente se tapa, no mide. Estas boyas se ponen en zonas portuarias donde las aguas son sucias, turbias y la posibilidad de una mancha o vertido de lastre es elevado, por tanto es necesario la búsqueda de otros sensores menos sensibles.

ANEXO I: CYCLOPS-C PARA DETERMINACIÓN DE LA CLOROFILA-a

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Sensor sumergible de reducidas dimensiones y bajo coste, terminado externamente en plástico, acero o titanio.

Posee un rango dinámico de 0-500microgramo/l, aunque su MDL es de 0,0025microgramo/l.

LED (CWL) de 460nm.

Longitud de excitación 465/170nm.

Longitud de emisión 696/44nm.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La concentración de la clorofila en una muestra de agua de mar permite una estimación de la concentración de fitoplancton e, indirectamente, de la actividad biológica. Los organismos que contienen clorofila se encuentran en la base de la cadena alimenticia, por lo que la determinación de concentraciones de clorofila-a es uno de los índices claves de monitoreo de la población de fitoplancton y de la salud de nuestro sistema natural. Además la medición de clorofila-a puede ser utilizada como instrumento de vigilancia de los procesos de eutrofización.

MATERIAL

La calibración del sensor óptico mencionado requiere de:

- Reactivos (acetona 90% y agua milli-Q), patrón primario certificado (Chlorophyll-a from spinach) y material de vidrio.
- Fuente de alimentación.
- Tarjeta de adquisición de señales, la cual permitirá transformar la señal analógica de salida del sensor en una señal digital para así poder ser procesada
- Equipo informático.
- Software para el tratamiento de los datos. En nuestro caso, usaremos Microsoft Excel.
- Fluorómetro Turner 10-AU-00
- Nevera
- Albal

OBJETIVOS

Comparación y corrección de las medidas obtenidas con el cyclops respecto a la curva de calibrado obtenida con un fluorómetro Turner 10-AU-00.

PROCEDIMIENTO

Elaboración de patrones

Se prepara el patrón primario: 1mg de extracto seco de Chlorophyll-a from Spinach en 250 ml de acetona al 90%. El matraz se cubre con albal, pues el pigmento es fotosensible.

Se verifica su concentración con un espectrofluorómetro, y a continuación se preparan 8 patrones secundarios, entre cuyas concentraciones se suelen encontrar los valores típicos de las zonas a estudiar.

Calibración de Fluorómetro Turner 10AU-00

Se ajusta sensibilidad del equipo a valores esperados a obtener en las muestras.

Se pasan una primera vez los patrones secundarios y se revisan variaciones respecto a la concentración teórica. Al conocer la concentración, podemos corregir la desviación observada, si la hubiera, en cuyo caso, se introduce manualmente la concentración del patrón 5 (concentración intermedia), modificando así las variables de partida, y haciéndose necesario pasar de nuevo todos los patrones para construir la curva definitiva.

Para más detalles ver la sección 3 del manual, *“Calibración y operaciones de rutina”*. (<http://www.turnerdesigns.com/products/laboratory-fluorometer/10au-laboratory-fluorometer>)

Verificación del cyclops con el empleo del Fluorómetro

El manual del cyclops, establece la misma forma de calibración a seguir que con el descrito para hidrocarburos (Anexo II), variando únicamente en el patrón comercial a usar, con lo que obtiene la recta de calibrado. Sin embargo, en la práctica, lo que se hace, es comparar la lectura del sensor (Cchl-a1), con la lectura del fluorómetro previamente calibrado (Cchl-a2), es decir se toman réplicas de una muestra de agua de mar y se analizan en paralelo con ambos equipos.

Para poder pasar esta muestra por el fluorómetro Turner 10AU-00, es necesario previamente someterla a un proceso de filtración (filtros whatman de 47mm y a presión controlada) y a un proceso de extracción en oscuridad al menos durante 24 horas. y los volúmenes a filtrar variarán dependiendo del tipo de agua a analizar (en aguas oligotróficas se necesita 1l de agua de mar, tomado en botella de plástico oscura, del cual únicamente 500ml será filtrado).

El filtro se introducirá en un tubo, con 10 ml de acetona al 90% y se mantendrá en oscuridad, durante aprox 24 horas, para asegurar una completa extracción del pigmento retenido en el filtro. Tras lo cual, se vierte el residuo líquido en un tubo de ensayo, asegurando de no introducir ningún resto de filtro o partículas en suspensión que pueda afectar la lectura. Así se consigue, la Cchl-a2.

La obtención de la Cchl-a1, resulta mucho más sencilla, pues no necesita preparación previa de la muestra, basta únicamente con introducir el sensor en la muestra, siguiendo las indicaciones a continuación descritas:

- Uso de un recipiente no fluorescente para las muestras de agua (evitar posibles interferencias).
- Asegurar que el sensor queda en el centro del envase donde se vaya a tomar la muestra, guardando una distancia mínima de 3 pulgadas del fondo y 2 o más de las paredes laterales).

ANEXO II: CYCLOPS-O PARA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Sensor sumergible de reducidas dimensiones y bajo coste, terminado externamente en plástico, acero o titanio.

Posee un rango dinámico de 0-2700ppb, aunque su MDL es de 0,02ppb.

LED (CWL) de 365nm

Longitud de excitación 325/120nm

Longitud de emisión 410/600nm

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

La solución estándar, necesaria para el calibrado del sensor Cyclops-7 para hidrocarburos, es de la sal di-sódica del ácido 1,5-disulfónico naftaleno (véase **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), cuya preparación se detalla en las siguientes líneas.

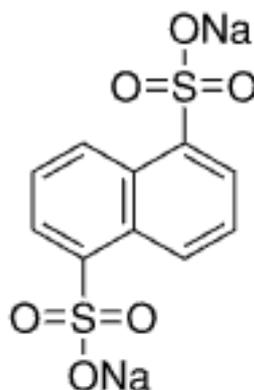


Fig.47: Sal di-sódica del ácido 1,5-disulfónico naftaleno

El patrón viene hidratado, de ahí que se precise calentar es estufa antes de ser usado para eliminar las moléculas de agua que pueda contener en su estructura ($C_{10}H_6(SO_3Na)_2 \cdot xH_2O$).

MATERIAL

La calibración del sensor óptico mencionado requiere de los siguientes equipos:

- Fuente de alimentación.
- Tarjeta de adquisición de señales, la cual permitirá transformar la señal analógica de salida del sensor en una señal digital para así poder ser procesada
- Equipo informático.
- Software para el tratamiento de los datos. En nuestro caso, usaremos Microsoft Excel.

OBJETIVOS

Valoración del sensor, mediante curva de calibración, con patrones secundarios elaborados a partir de sal recomendada por el fabricante.

PROCEDIMIENTO

Elaboración de patrones

Se necesita disponer de un recipiente de las siguientes dimensiones:

- Alto mínimo de 4.3in (10.922cm)
- Diámetro mínimo de 5.25in (13.335cm)

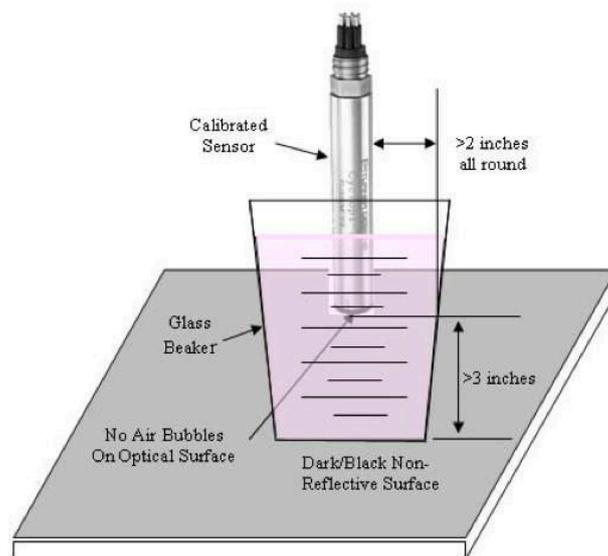


Fig. 48: Posición del sensor para la calibración

En base a las dimensiones requeridas para el recipiente de calibración del sensor se determina el volumen de disolución necesario para cada una de las muestras de la curva patrón a través de la Ecuación 1.

$$V_{\text{disolución}} = V_{\text{recipiente}} - V_{\text{sumergido sensor}} = 93.0844 - 1.5953 = 91.4891 \text{ in}^3 \text{ (1499.2373 cm}^3\text{)}$$

Ecuación 1: Volumen de disolución mínimo

donde

$$V_{\text{recipiente}} = \pi r^2 h = \pi \cdot \left(\frac{5.25}{2}\right)^2 \cdot 4.3 = 93.0844 \text{ in}^3 \text{ (1525.3802 cm}^3\text{)}$$

$$V_{\text{sumergido sensor}} = \pi r^2 h = \pi \cdot \left(\frac{1.25}{2}\right)^2 \cdot 1.3 = 1.5953 \text{ in}^3 \text{ (26.1429 cm}^3\text{)}$$

Las concentraciones de las disoluciones a usar en la calibración serán las siguientes:

- Blanco → 0ppb (0µg/L)
- Disolución 1 → 5ppb (5µg/L)
- Disolución 2 → 10ppb (10µg/L)
- Disolución 3 → 25ppb (25µg/L)
- Disolución 4 → 35ppb (35µg/L)
- Disolución 5 → 50ppb (50µg/L)
- Disolución 6 → 100ppb (100µg/L)
- Disolución 7 → 200ppb (200µg/L)
- Disolución 8 → 300ppb (300µg/L)
- Disolución 9 → 400ppb (400µg/L)
- Disolución 10 → 500ppb (500µg/L)

En base al volumen de disolución que se requiere se ha de conocer la cantidad de patrón (sal disódica del ácido 1,5-disulfónico naftaleno) que se requiere, procediendo para su cálculo a la Ecuación

$$m_{\text{patrón}} [\mu\text{g}] = C_{\text{disolución}} \cdot V_{\text{disolución}} \cdot pm_{\text{patrón}} = C_{\text{disolución}} \cdot 1.4992 \cdot 332.26 = C_{\text{disolución}} \cdot 498.1366$$

Ecuación 4: Masa del patrón para cada disolución

dónde

$$V_{\text{disolución}} = 1499.2373 \text{cm}^3 = 1.4992 \text{L}$$

$$pm_{\text{patrón}} = 332.26 \mu\text{g}/\mu\text{moles}$$

Curva de calibrado

El valor de voltaje obtenido para cada disolución expresado en voltios (V), así como la concentración de cada una de las disoluciones expresada en ppb (25 $\mu\text{g}/\text{L}$) se emplearán para la representación gráfica de voltaje vs concentración (véase **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y gracias al software utilizado nos permitirá dilucidar cuál es la correlación que más se ajusta a los datos obtenidos. La ecuación obtenida nos permitirá saber, a partir de un voltaje (V) obtener la correspondiente concentración (ppb) de hidrocarburos presente en la muestra que se esté analizando.

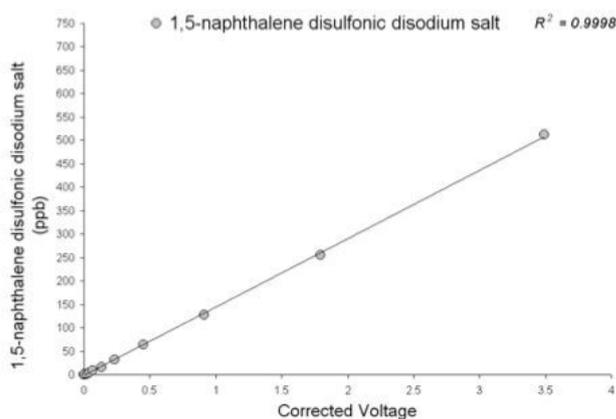


Fig.49: Curva de calibración con el patrón

La medida del voltaje para cada una de las muestras se realizará un mínimo de tres veces, descartando luego aquellos datos que se estimen oportunos por error en la toma de la medida y con los aptos se calculará la media aritmética (véase Ecuación), siendo estos los datos que se graficarán pues se asemejarán más a la realidad.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

Ecuación 5: Media aritmética

ANEXO III: OPTODE MODELO 3835 PARA LA DETERMINACIÓN DEL OXIGENO DISUELTO (OD)

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Funcionamiento con tecnología óptica

Rango 0-500microM

Resolución <1Mm

Precisión <8Mm o el 5% de la medida

Peso 230g

83mA (@12v, muestra 1s)

Interfaz de comunicación RS232

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Mientras los organismos terrestres viven en una atmósfera compuesta aproximadamente del 20% de oxígeno, los organismos acuáticos sobreviven con una cantidad de oxígeno considerablemente menor.

La concentración de oxígeno disuelto en agua está determinada 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. Otros factores que también influyen son: la presión atmosférica (y por lo tanto la altitud sobre el nivel del mar), el contenido de sales en el agua, y la temperatura del agua.

La determinación de la concentración del OD, se realiza por una de las siguientes vías:

- Titulación de Winkler (método iodométrico)
- Técnica de electrodos, distinguiéndose dos tipos:
 1. Sensores electroquímicos, también conocidos como electrodos de membrana o celdas de Clark (polarográficos y galvánicos)
 2. Sensores ópticos, basados en la tecnología de luminiscencia (sonda óptica, de luminiscencia o de fluorescencia).

MATERIAL

Para validar el sensor óptico 3835 se necesita:

- Cable RS232 de comunicación entre el PC y el sensor
- Software hyperterminal para recepción de datos
- Muestra de agua de mar

Para validad el método a usar con el Titrino:

- Reactivos para la preparación de varios químicos
- PC conectado al equipo
- Software en el PC y aplicación en el equipo para determinación de OD
- Material de vidrio y botellas específicas con tapón esmerilado
- Pipetas
- Agua Milli-Q

OBJETIVOS

Valoración del sensor, por comparación entre las medidas obtenidas por Winkler y el sensor óptico. Según resulten los valores, se considerará adecuado para su uso o para su envío a fábrica.

PROCEDIMIENTO

Toma por duplicado de agua de mar para análisis en paralelo con ambas técnicas.

Técnica del electrodo, según teoría de luminiscencia

El funcionamiento es automático, dado que sin necesidad de adicionar ningún químico, se produce en escasamente unos segundos, la toma de la medida. Basta con sumergir el sensor en el agua para que comience la descarga automática de datos en el PC.

Un LED azul en el sensor, emite una luz que causa que las moléculas del lumífero incrustadas en la membrana de gas se activen. Una vez activadas, este emite fotones de luz roja.

La presencia de oxígeno en la membrana sensora apaga la luminiscencia (fotones de luz azul) y causa un cambio de fase de la señal que retorna en forma de luz roja. Esta señal la detecta el fotodiodo. La intensidad de la señal que retorna en forma de luz roja es inversamente proporcional a la cantidad de oxígeno presente.

El sensor también mide el tiempo de retardo entre el pico de emisión de la luz azul y el pico de respuesta de la luz roja. Este tiempo de retardo también es inversamente proporcional a la cantidad de oxígeno presente.

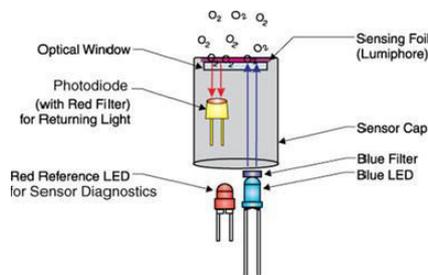


Fig.50: Esquema interno de un sensor óptico

El tiempo de retardo se expresa como el cambio de fase entre los patrones de ondas de la luz azul y la luz roja. La sonda mide la diferencia de la fase basado en la totalidad de la señal. Esto resulta en una exactitud mayor y permite acomodar un rango de operación más amplio.

Técnica de Winkler (valorador automático)

El equipo empleado es un Titrino de la casa Metrohm que determina la concentración de OD por volumetría cuando se produce el cambio de color.

Este método consiste en el tratamiento de la muestra con dos reactivos, Cloruro de Manganeso y Solución Alcalina de Ioduros, cuya adición hace que se capture todo el oxígeno presente en la muestra e impida pérdida alguna. Así la muestra puede estar tiempo indefinido, (siempre y cuando no haya ninguna burbuja).

Para analizar la muestra, se añade 1 ml de Ac sulfúrico y se valora con una disolución patrón de Tiosulfato sódico (cuyo volumen a añadir variará según la muestra y la concentración de oxígeno presente).

La comprobación del equipo y validación del método empleado, requiere de unos test a ciertos componentes electrónicos, y de unos ensayos reiterados (10 titulaciones de la misma muestra) con los que calcular su media y desviación estándar absoluta (véase No. 252: Validation of Metrohm Titrators (potentiometric) according to GLP/ISO 9001.)

Una vez se tenga la certeza de que el Titrino está operativo y su medida es de calidad, se podrá verificar al sensor óptico y determinar si lee con veracidad la concentración de oxígeno disuelto o si por el contrario, su desviación es superior a lo recomendado.

RESULTADOS

De los datos obtenidos con ambas técnicas se obtiene la siguiente figura (Fig.51):

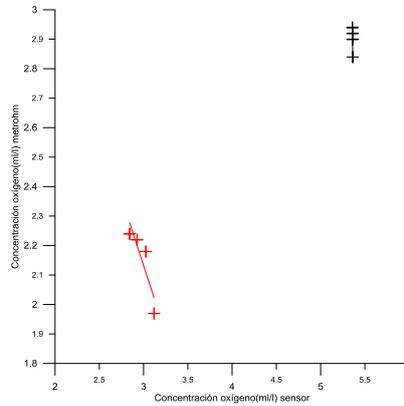


Fig 51: Relación entre las muestras medidas con el sensor y el metrohm

agua destilada

Fit 1: Linear
 Equation $Y = -0.9214331552 * X + 4.896552926$
 Number of data points used = 4
 Average X = 2.97803
 Average Y = 2.1525
 Residual sum of squares = 0.00981194
 Regression sum of squares = 0.0364631
 Coef of determination, R-squared = 0.787965
 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 0.00490597

agua de mar

Fit 1: Linear
 Equation $Y = -33.93658259 * X + 184.8320317$
 Number of data points used = 4
 Average X = 5.36094
 Average Y = 2.9
 Residual sum of squares = 0.00012876
 Regression sum of squares = 0.00547124
 Coef of determination, R-squared = 0.977007
 Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 6.43799E-005

Los datos empleados han sido:

	Agua destilada		Agua de mar	
	sensor	metrohm	sensor	metrohm
Medida 1	3,12	1,97	5,36	2,84
Medida 2	3,03	2,18	5,35	2,94
Medida 3	2,93	2,22	5,36	2,92
Medida 4	2,84	2,24	5,36	2,9

Tabla 15: medidas tomadas con ambas técnicas (sensor y metrohm)

De donde se deduce que existe una desviación importante del valor real además de una correcta repetitibilidad en la medida.

ANEXO IV: NAS-3X y NAS-2E PARA LA DETERMINACIÓN DE NUTRIENTES

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Rango 0-10 $\mu\text{mol/l}$ (nitrato y nitrito)

Paso de luz: 20 mm, longitud de onda: 560 nm

Precisión (% rango): 2%,

Sensibilidad: 0.05 $\mu\text{mol/l}$

Diseño de presión equilibrado: 1000 m depth

Resistencia (máx): 6 meses (mayores en aguas frías).

Dimensiones: 246 mm (diámetro) x 799mm (longitud).

Consumo (mientras analiza): 285 mA y 0.15 mA cuando está en reposo. Media de 19mA para 8 semanas.

Comunicaciones: RS232- ASCII- 19,200 baud (N81) / 300 baud- 115.2 kbaud

Fuente de alimentación: 12 voltios DC (rango 9.5- 15 voltios).

Macro o programa de compilación (programa que establece condiciones de partida y pautas de muestreo previo al inicio del fondeo).

Temperatura y profundidad: factores limitantes sobre el sensor.

T: cuánto más cálidas sean las aguas, menor estabilidad de los reactivos y patrones y por tanto, el periodo/frecuencia de muestreo deberá de modificarse en la macro.

Prof: dependiendo el tipo de agua (oligotróficas, eutróficas, ...etc), las concentraciones variarán y las profundidad de fondeo, deberán de modificarse para que el sensor las detecte.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

El aumento de los nutrientes en aguas profundas y su agotamiento en las superficiales, son una consecuencia de como partículas biogénicas se producen y se destruyen en el océano.

Durante la fotosíntesis, el fitoplancton tiende a consumir casi todos los nutrientes de las aguas superficiales, los cuales se incorporan en su tejido, o partes blandas de las plantas.

Algunas especies de fitoplancton, almacenan sílice en partes duras externas, que son utilizadas como esqueleto para contener material celular.

El fitoplancton al ser consumido por otros organismos, los provee de energía y materia orgánica constituida por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo y elementos trazas, para su crecimiento.

Al morir los organismos se hunden hacia la zona más profunda. En su viaje hacia el fondo, las partes blandas son eventualmente degradadas por bacterias. Esta degradación o descomposición, devuelve el fósforo y el nitrógeno a sus formas solubles. La disolución de las partes duras silíceas re-solubiliza la sílice.

Posteriormente, por procesos físicos, los nutrientes vuelven a la superficie volviendo a ser utilizados por el fitoplancton.

MATERIAL

Sensor óptico (NAS 2E y 3X)

Patrones (nitrato y nitrito) y reactivos (sulfanilamida y naftil)

Columna de Cd

Batería (alimentación durante el fondeo)

Macro (programa ejecutable donde se detalla número de medidas, réplicas y tiempo total de muestreo)

Accesorios (bolsas de albergar reactivos y patrones), nipples, tubos de silicona...etc.

PC con software específico donde visualizar datos.

Autoanalizador de flujo segmentado (Skalar)

Patrones (nitrito y nitrito) y reactivos (reactivo de color y buffer)

Accesorios diversos de los módulos integrantes (nipples, espirales, filtros, tubos de silicona,...etc.).

PC con software específico donde visualizar datos + interfase + colorímetro + unidad química + auto-muestreador.

OBJETIVO

El objetivo de la correcta puesta a punto del equipo es disminuir la necesidad de tener que realizar un posterior tratamiento de los datos, para lo cual, se afina el sensor lo más posible a la lectura de los patrones de laboratorio.

PROCEDIMIENTO y RESULTADOS

Ya descritos en los capítulos 3 Y 5 del presente documento.

ANEXO V: PLATAFORMAS TECNOLÓGICAS

INTRODUCCIÓN

La existencia de plataformas integradoras de datos e información son herramientas muy potentes para usar solas o como complemento a las técnicas oceanográficas descritas en documento. Contribuyen con información de gran utilidad a la obtenida con la medición in situ de parámetros físico químicos, pudiendo aportar en algunos casos, según características de los softwares, imágenes de posibles escenarios, trayectorias de objetos a la deriva, alcance máximo de vertidos,...etc. con lo que, se pueden tomar medidas correctoras previo al hecho en sí, disminuyendo así el impacto visual y ecológico.

Para ello, se ha hecho una búsqueda exhaustiva de plataformas existentes y a continuación se describen algunos de los aspectos más relevantes de las 5 más comercializadas, incluyéndose la española PLATEA, desarrollada por este instituto. Comentar que algunas de ellas no limitan sus desarrollos meramente al campo marino o medioambiental, sino que hacen desarrollos también para el campo de aviación, urbano, defensa...etc.

DESCRIPCIÓN

ASA (central en USA) <http://www.asascience.com/>

RPS ASA, integrado por un grupo de técnicos expertos que crean y desarrollan softwares de modelado, plataformas tecnológicas y soluciones de datos a procesos físicos, químicos, siendo capaces de resolver problemas relacionados con los recursos marinos, de agua dulce, aire y tierra. Las soluciones también incluyen aplicaciones basadas en Web, visores de datos, herramientas de ArcGIS®, GIS y modelado de servicios públicos.

Los siguientes softwares se consideran de las mejores herramientas de modelado ambientales en su clase y están disponibles para su uso bajo compra de licencia y una personalización completa:

OILMAP™ es el modelo de derrame de petróleo líder en el mundo y el sistema de respuesta que proporciona predicciones rápidas del movimiento y destino de los hidrocarburos derramados.

SARMAP™ ofrece predicciones rápidas del movimiento de objetos a la deriva en el mar y las personas desaparecidas.

CHEMMAP™ es un modelo de descarga de producto químico diseñado para predecir la trayectoria, el destino, los impactos y efectos biológicos de una amplia variedad de sustancias químicas tridimensionalmente.

EDS:Environmental Data Server™ recoge una amplia variedad de datos oceanográficos y meteorológicos que se utiliza para la respuesta de marina y la gestión de crisis (modelado y respuesta a derrames de petróleo / químicos y búsqueda y rescate de la planificación), así como proporcionar las fuentes de datos superiores para aplicaciones de modelado ambientales.

AIRMAP™ es un modelo de dispersión atmosférica diseñado para predecir la trayectoria y el destino de una amplia variedad de sustancias químicas y agentes biológicos en la atmósfera.

HYDROMAP™ genera predicciones actuales y del nivel de agua para las aguas costeras de todo el mundo.

MUDMAP™ predice la deposición de transporte, la dispersión, y los fondos marinos de los lodos de perforación y el agua producida derivada de los recortes de perforación.

SIMAP™ ofrece predicciones detalladas de la trayectoria de tres dimensiones, el destino, los efectos biológicos, y otros impactos de petróleo derramado y de los combustibles.

TRANSAS (Central en URSS) <http://www.transas.com/>

Empresa rusa creadora de productos de alta tecnología para la industria marina, la industria de petróleo y gas, defensa, vehículos aéreos no tripulados, el transporte ferroviario, el espacio y los satélites o de entretenimiento educativo.

Son varios los programas o herramientas que se han desarrollado para esos campo, sin embargo, no se entrará a hablar en detalle de todas ellas. Sino en particular de, **la solución de monitoreo costero**, como plataforma similar a la desarrollada por otras empresas, en el ámbito que nos ocupa. Su principal cometido es la prevención de las actividades ilegales y la protección de las infraestructuras en tierra ante la amenaza de posibles intrusos.

Destacar de entre sus características, la capacidad de ofrecer un control total sobre toda la zona costera, incluso en las condiciones climáticas más adversas. El sistema es capaz de proporcionar el control de la Guardia Costera con datos en tiempo real sobre las actividades que ocurren en una zona.

Dispone de un sensor múltiple (AIS y Radar) de seguimiento, que detecta instantáneamente incluso los objetivos más pequeños, apoyando el proceso de toma de decisiones. Ayuda a prevenir las actividades ilegales en la zona y protege la infraestructura crítica en tierra de los intrusos. La Cobertura total se puede lograr mediante la instalación de varios centros de mando a lo largo de la costa y su vinculación con el centro de control principal. Integración con sistemas de radar y SIA proporciona una cobertura completa de la superficie necesaria.

Su funcionalidad le permite:

- La detección precisa, el seguimiento y la identificación de objetivos pequeños y de alta velocidad, incluso en las peores condiciones climáticas (oscuridad, niebla, lluvia fuerte);
- Sensor de visión térmica adicional
- Control total sobre toda la zona costera y los territorios cercanos;
- En tiempo real del tráfico marítimo;
- La detección de la piratería, el contrabando y actividades ilícitas;
- Generación automática de la alarma y la pantalla;
- Clasificación Target (tipos de buques
- Seguimiento de las aeronaves SAR;
- El suministro de datos para las operaciones de búsqueda y salvamento;

- Grabación sincronizada y reproducción de todos los datos y pistas para el análisis de incidentes.
- Captura imágenes y movimiento por la evidencia documental.

SINTEF (Central en Noruega) <http://www.sintef.no/>

Empresa u organización científica estructurada en una serie de divisiones de investigación, que se define en términos de cadenas de valor y clusters industriales del mercado:

SINTEF Construcción e Infraestructura

SINTEF Energy Research

SINTEF Fisheries and Aquaculture

SINTEF ICT, sus actividades incluyen:

Marina y vigilancia marítima

- sensores subacuáticos
- Redes de sensores inalámbricos

El monitoreo del aire

- Sensores de detección de gas
- Instrumentos de medición de gas
- Detección de polvo

El control del ruido

- La modelización de las emisiones de ruido del tráfico rodado, aviones, etc.
- Desarrollo de métodos y equipos de medición.

MARINTEK realiza la investigación y el desarrollo de empresas en el campo de la tecnología marina y ha desarrollado software de aplicación en el campo de la energía del océano, del medio marítimo y para la industria del gas/combustible.

- Energía del océano
- Software marítimo
- Combustible (crudo) y gas.

Materiales de SINTEF y Química:

OSCAR, herramienta de simulación para predecir el destino y los efectos de petróleo producidos durante el vertido accidental, ya sea desde una plataforma o un buque. Proporciona el comportamiento del petróleo durante un accidente y capta los efectos de la contingencia y la respuesta, lo que permite el análisis y la planificación, así como la previsión. El modelo da cuenta de los procesos físicos, biológicos y químicos que afectan el petróleo en el mar.

Las estrategias de contingencia y de respuesta proporcionan los intervalos de recolección mecánica para la aplicación de dispersantes en la superficie y en el agua. Se actualiza

continuamente y se desarrolla de forma activa con la industria con el fin de mejorar el modelo existente y aplicar el modelo de software a nuevas áreas problemáticas. OSCAR también apoya haciendo modelos estadísticos o estocásticos, proporcionando una visión de cómo un panorama típico de derrame de petróleo se comporta en una amplia gama de condiciones climáticas o estacionales.

SINTEF Petroleum Research, investigación y desarrollo para la creación de sistemas de software de alta calidad. Alguno de sus software son: eControl , eDrilling, Modelos FEMENINO, FORMEL (Mecánica Formación Logging), IDS (Drilling Simulador Integrado) , LedaFlow, PRESSEIS, DE-Mod (Facies Orgánica Modelling), Primig (modelado de Expulsión), TIGRE (FD modelado e inversión) y SandPredictor (Predicción de producción de arena). Destacando el llamado SEMI capaz de modelar la migración de hidrocarburos.

SINTEF Tecnología y Sociedad

DHI (CENTRAL EN DINAMARCA) <http://www.dhigroup.com/>

Otra de las empresas reconocidas que han desarrollado varios software para la creación de modelos numéricos, mejorando la capacidad de controlar y de organizar la información relacionada con casi todo tipo de estudios de ingeniería, incluyendo simulaciones de los modelos.

Aplicable a recursos hídricos (inundaciones fluviales, aguas subterráneas, gestión del agua, ríos y embalses), simulación de posibles inundaciones (costeras, fluviales y urbanas), fenómenos naturales costeros y oceánicos (inundaciones costeras, medio ambiente, hidrodinamismo, morfología -sedimento y ondas y mareas) o ciudades (distribución de sistemas, plantas de tratamiento de aguas residuales, distribución del agua e inundaciones en ciudades).

La Plataforma DHI, posee varias versiones de software especializados en aplicaciones concretas debido a lo cual se clasifican en tres categorías:

CATEGORIA1.- MARINO

MIKE 21: Paquete de modelado líder en el mundo para el flujo 2D superficie libre, las olas, el transporte de sedimentos y procesos ambientales.

MIKE 3: Un paquete completo de modelado 3D para estuarios, zonas costeras y mares. Abarca una amplia gama de procesos hidrodinámicos, ambientales y de transporte de sedimentos.

LITPACK: Un sistema de modelado integrado de los procesos litorales y la cinética de la costa. Cubre la modelación del transporte de sedimentos no cohesivos en las olas y corrientes, deriva litoral, evolución costa, y el desarrollo de perfil a lo largo de playas casi uniformes.

MIKE HYDRO: La plataforma común para algunos de los productos de los recursos hídricos. Incluye Cuenca HYDRO MIKE de Recursos Hídricos estudios de planificación y de gestión y MIKE río HYDRO para 1D modelado río hidrodinámico.

MIKE C-MAP: poderosa herramienta para la creación de batimetrías e información de mareas basado en C-MAP por Jeppesen (base de datos de cartas electrónicas en todo el mundo).

MIKE ANIMATOR: programa de producción digital de video que permite convertir resultados de MIKE 21, MIKE3 Y MIKE FLOOD en videos 3D.

ECO Lab: completo laboratorio numérico para modelización ecológica. Transforma cualquier ecosistema acuático en un modelo numérico fiable para predicciones precisas.

CATEGORIA2.- RECURSOS HÍDRICOS

MIKE 11, MIKE SHE, MIKE FLOOD, FEFLOW, MIKE BASIN y MIKE 21C

CATERGORIA 3.- URBANO

MIKE URBAN CS es el software a elegir para la modelización de aguas urbanas.

PLATEA 4D

<http://ceani.siani.es/index.php/es/solucionestecnologicas/plataforma-multiproposito-platea-4d>

Plataforma Tecnológica de última generación diseñada para facilitar el desarrollo de sistemas de monitorización, representación geográfica y análisis de información.

Integrada por dos plataformas, una encargada de integrar datos e información y otra para crear modelos e interpretar resultados.

Posee de una interfaz gráfica muy potente y se caracteriza por:

- Posicionamiento y seguimiento de recursos humanos y medios aéreos, marítimos y terrestres.
- Geolocalización y visualización de fotografías y videos obtenidos por los medios.
- Captura de datos en tiempo real
- Captura de información obtenida a través de RADAR.
- Análisis del riesgo de derrames derivados del tráfico marítimo en tiempo real.
- Ayuda a la toma de decisiones centralizando el conjunto de la información disponible y proporcionando enlaces con planes y protocolos de actuación.
- Simulación de derrames de hidrocarburos al mar, tanto su trayectoria como su envejecimiento.

Posee varias categorías disponibles: Eólica, Meteorológica, Soberanía de aguas, Solar y Transporte, de las que se destaca, acorde con el contenido en esta tesis, el programa responsable de la Soberanía de aguas, dado que entre sus múltiples aplicaciones, incluye la protección Medioambiental, permitiendo el desarrollo y ejecución de políticas de prevención de riesgo de contaminación, así como alerta y actuación temprana en caso de ocurrencia de un suceso contaminante, m el impacto ambiental mitigando, social y económico.

ESTUDIO COMPARATIVO DE PLATEA RESPECTO A LAS DEMAS

- Uso de Inteligencia Artificial en múltiples procesos.
- Incorpora el tiempo (4 dimensión) de forma nativa en los datos/modelos y visores
- API específica para incorporación remota de modelos
- Disponible para proyectos de I+D+i colaborativos de forma gratuita (mediante convenio con ULPGC) con código fuente disponible.
Siendo las otras plataformas de pago y con código fuente no accesible.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sensores

[1]Ralf D.Prien.,2007, **The future of chemical in situ sensors** Marine Chemistry 107(3) pp. 422-432.

[2]Charles C. Eriksen, 1997. **Instrumentation for Physical Oceanography: the last two decades and beyond**. NSF APROPOS Workshop: Asilomar, CA, 15-17 December 1997.

[3]Tommy D.Dickey and Robert R.Bidigare, 2005, **Interdisciplinary Oceanographic Observations: the wave of the future**. SCI.MAR.69 (Suppl.1):23-42.

[4]Baker, D. J., 1981, **Ocean instruments and experiment design. Evolution of Physical Oceanography**, MIT Press, 396-433.

[5]William J. Emery and Richard E. Thomson, 2001, **Data Analysis Methods in Physical Oceanography**, Sciencedirect, pp. 1-158.

[6]Dietrich G., K.Kalle, K.Krauss and G.Siedler, **General Oceanography (translated by H.U.Roll)**. Willey, New York, 626pp.

[7]G. Parilla, 2001 **Oceanografía operacional: un nuevo reto**. Revistas científicas complutenses, No 13.

[8]Welschmeyer, N.A., 1994, **Fluorometric Analysis of Chlorophyll a in presence of Chlorophyll b and Phaeopigments**. Limnol. Oceanog. 39 (8), pp.1985-1992.

[9]Strickland, J.D.H., and T.R. Parsons, 1972, **A practical handbook of seawater analysis**. Fish. Res. Board Can. Bull. 167, 2nd ed. 310pp.

[10]Handbook of methods for the analysis of Oceanographic parameter at the Cariaco times-series station, method 13 p79. (2011)

[11]Aspha 1998, **Standard Methods** 10200H.

[12]S.W.Jeffrey, A, S. W. Wright B and M. Zapata, 1999, **Recent advances in HPLC pigment analysis of phytoplankton**. Mar. Freshwater Res.50, pp.879-96.

[13]Wright, S. W., and Jeffrey, S. W. 1997, **High-resolution HPLC system for chlorophylls and carotenoids of marine phytoplankton**. In Phytoplankton Pigments in Oceanography: Guidelines to Modern Methods pp. 645.

Bibliografía

- [14] Handbook of methods for the analysis of Oceanographic parameter at the Cariaco times-series station. 2011, method 5, p.29.
- [15] **Winkler**, APHA-AWWA-WPCF, 1975; EPA, 1979
- [16] Culberson, C.H., 1994, Dissolved oxygen. In **WOCE Operations Manual. Volume 3: The Observational Program**. Section 3.1: WOCE Hydrographic Program. Part 3.1.3.
- [17] **WHP Operations and Methods**. WHP Office Report WHPO 91-1/WOCE Report No. 68/91
- [18] Xu-dong Wang and Otto S. Wolfbeis, 2011, **Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications**. Chem. Soc. Rev.43, 3666.
- [19] Broenkow, W.W. y J.D. Cline, 1969. **Colorimetric determination of dissolved oxygen at low concentrations**. Limnol. Oceanogr., 14 pp.450-454.
- [20] **Handbook of methods for the analysis of Oceanographic parameter at the Cariaco times-series station**. 2011, method 12 p12.
- [21] Koroleff F. (1983b). Determination of dissolved inorganic silicate. In Methods of Seawater Analysis, K. Grasshoff, A. Ehrhardt and K. Kremling (eds), Verlag Chemie, pp.175-180.
- [22] Woods, E.D., et al. F.A.J. Armstrong, F.A. Richards, 1967, **Determination of nitrate in seawater by cadmium-cooper reduction to nitrate**. J. Mar. Biol. Ass. U.K.,47, pp.31-43.
- [23] Strickland, J.D.H.,Parsons, 1972, **A practical handbook of seawater analysis**. Fisheries Research Board of Canada, 167 pp.
- [24] Nydahl, F., 1976, **On the optimum conditions for the reduction of nitrate by cadmium**. Talanta, 23, pp.349-357.
- [25] Garside, C., 1993, **Nitrate redactor efficiency as an error source in seawater analysis**. Mar. Chem., 4(1), pp.25-30.
- [26] Koroleff F. 1983, Determination of dissolved inorganic phosphate. In Methods of Seawater Analysis. K. Grasshoff, A. Ehrhardt and K. Kremling (eds), Verlag Chemie, pp.126-129.
- [27] Murphy J, J.P. Riley, 1962, **A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters**. Anal. Chim. Acta, 27, pp.31-36.
- [28] Riley, J.P., J.P. Skirpow, 1975, **The Micronutrient Element**. Chemical Oceanography, 2, pp.245-297. (1975)
- [29] Justyna Jonca, Violeta León Fernández, Danièle Thouron, Aurélien Paulmier, Michelle Graco, Véronique Garçon 2011. **Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method**. Talanta 87 pp.161–167.

Bibliografia

- [30]J. D. H. Strickland, Timothy Richard Parsons, 1972 **A practical handbook of seawater analysis**. Fisheries Research Board of Canada, 310 pp.
- [31]Tommy S. Moore, Katherine M. Mullaugh, Rebecca R. Holyoke, Andrew S. Madison, Mustafa Yucel, and George W. Luther, 2009, **Marine Chemical Technology and Sensors for Marine Waters: Potentials and Limits**. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1:91–115.
- [32]Anders Tengberg, Jostein Hovdenes, Henrik Johan Andersson, Olivier Brocandel, Robert Diaz, David Hebert, Tony Arnerich, Christian Huber, Arne Körtzinger, Alexis Khripounoff, Francisco Rey, Christer Rønning, Jens Schimanski, Stefan Sommer, and Achim Stangelmayer, 2006, **Evaluation of a lifetime-based optode to measure oxygen in aquatic systems**, *Limnol. Oceanogr.: Methods* 4, pp. 7–17.
- [33]Marinna Martini, Bradford Butman, Michael J. Mickelson, **Long-Term Performance of Aanderaa Optodes and Sea-Bird SBE-43 Dissolved-Oxygen Sensors Bottom Mounted at 32 m in Massachusetts Bay**, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 24, pp.1924–1935.
- [34]M. Mowlem, S. Hartman, S. Harrison and K. E. Larkin, 2008, **Intercomparison of biogeochemical sensors at Ocean Observatories**, report No.44, NOC, Southampton.
- [35]Moore TS, Nuzzio DB, Deering TW, Taillefert M, Luther GW III. 2007. Use of voltammetry to monitor O₂ using Au/Hg electrodes and to control physical sensors on an unattended observatory in the Delaware Bay. *Electroanalysis* 19:2110–16
- [36]Luther GW, Glazer BT, Ma SF, Trouwborst RE, Moore TS, et al. 2008. Use of voltammetric solid-state(micro)electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer (ISEA). *Mar. Chem.* 108:221–35
- [37]Daly KL, Byrne RH, Dickson AG, Gallagher SM, Perry MJ, Tivey MK. 2004. **Chemical and biological sensors for time-series research: Current status and new directions**. *Mar. Technol. Soc. J.* 38:121–43
- [38]Estela JM, Cerda V. 2005. **Flow analysis techniques for phosphorus: An overview**. *Talanta* 66:307–31
- [39]Gray S, Hanrahan G, McKelvie I, Tappin A, Tse F, Worsfold P. 2006. **Flow analysis techniques for spatial and temporal measurement of nutrients in aquatic systems**. *Environ. Chem.* 3:3–18
- [40]Patey MD, Rijkenberg MJA, Statham PJ, Stinchcombe MC, Achterberg EP, Mowlem M. 2007. **Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations**. *Trends Anal. Chem.* 27:169–82
- [41]Rimmelin-Maury P, Moutin T, Queguiner B. 2007. **A new method for nanomolar determination of silicic acid in seawater**. *Anal. Chim. Acta* 587:281–86

Bibliografía

- [42]<http://www.act-us.info/sensor>
- [43]Gregor J., B. Marsálek. **Freshwater Phytoplankton Quantification by Chlorophyll a: A Comparative Study of in vitro, in vivo and in situ Methods.** Water Res. 2004; 38:517-522.
- [44]Pinto A, Von Sperling E., Moreira R. **Chlorophyll-a Determination Via Continuous Measurement of Plankton Fluorescence.** Methodology Development. Water Res. 2001;35 (16):3977-3981.
- [45] Arhan, M., Colin De Verdière, A., Mémery, L., 1994. **The Eastern Boundary of the Subtropical North Atlantic.** J. Phys. Oceanogr. 24, pp.1295–1316.
- [46] C.N. Murray, J.P. Riley, T.R.S. Wilson, **The solubility of gases in distilled water and sea water.** Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts 06/1969; 16(3) pp.297-310.
- [46] Schmitz WJ, McCartney MS. 1993. **On the North Atlantic circulation.** Rev. Geophys. 31, pp.29–49.
- [47] <http://www.aanderaa.com/productsdetail.php?Oxygen-Optodes-2>
- [48]<http://www.turnerdesigns.com/products/submersible-fluorometer/cyclops-7-submersible-fluorescence-and-turbidity-sensors>
- [49] <http://www.hydroacoustics.com/library/catalogos/Envirotech/nas3x.pdf>.

2. Hidrocarburos

- [100]OMI, **Informe del Comité de Protección del Medio Marino MEPC 57/21, 7 ABRIL 2008**
- [101]Ingrid González, Rigoberto Ibarra y Alfredo Márquez. **Sensores basados en mezclas Elastoméricas BR/EPDM/CB para detección de vapores de gasolina.** Centro de Investigación con materiales Avanzados. S. C. (CIMAV)
- [102]**A Final Report for: OIL-IN-WATER ANALYSIS METHODS (OIWAM) JIP Report No.2005/96, Project No: OIW001, Date: 4july2005**
- [103]**ROM5.1-05, -Calidad de las Aguas Litorales en áreas Portuarias**
- [104]UNEP (2003).**Regionally based assesment of persistent toxic substances.** Global report 2003.UNEP-Chemicals.Chatelaine, Switzerland.
- [105]Oceana 2003, **La flota de UE y la Contaminación Crónica de la Contaminación por hidrocarburos.**

Bibliografía

[106]**Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, de 2 de noviembre de 1973, Convenio MARPOL.**

[107]**Anteproyecto de Normas de Calidad de aguas marinas y costeras.** Preparado por ANAM/DINAPROCA, en Panamá, JULIO 2006

[108]M.C. Garrido Perez, D. Sales Márquez, E .Nebot Sanz and F. López-Aguayo, 1999, **Evaluating seawater quality objectives: Application to the andalusian litoral.** Bol.Int.Esp.Oceanogr. 15(1-4), pp. 523-530.

[109]Ayuko Ihara et al., 2007, **Determination of aromatic compounds by highperformance liquid chromatography with on-line photoreactor and peroxyoxalate chemiluminescence detection,** Luminiscence 22, pp. 567-574.

[110]Bing Tang and Ulf Isacson, 2008, **Analysis of Mono- and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Solid-Phase Microextraction: State-of-the-Art,** Energy & Fuels 22, pp.1425–1438.

[111]C.M. Reddy, J.G. Quinn, 2001, **The North Cape oil spill: hydrocarbons in Rhode Island coastal waters and Point Judith Pond,** Marine Environmental Research 52, pp. 445–461.

[112]Carlos Guitart et al.,2008, **Characterization of Sea Surface Chemical Contamination after Shipping Accidents,** Environmental Science and Technology 42, pp. 2275-2282.

[113]Christopher M. Reddy et al.,2002 **The West Falmouth Oil Spill after Thirty Years: The Persistence of Petroleum Hydrocarbons in Marsh Sediments,** Environmental Science and Technology 36, pp.4754-4760.

[114]E. Farmakia et al., 2007, **Validation of a FT-IR method for the determination of oils and grease in water using tetrachloroethylene as the extraction solvent,** Desalination 210, 52-60.

[115]G. C. Cripps and J. Priddle, 1991, **Hydrocarbons in the Antarctic marine environment,** Antarctic Science 3, pp. 233-250.

[116]Gilbert T. Tellez et al., 2005, **Comparison of purge and trap GC/MS and spectrophotometry for monitoring petroleum hydrocarbon degradation in oilfield produced waters,** Microchemical Journal 81,pp.12-18.

[117]J. C. Colombo et al., 2005, **Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota,** Environmental Pollution 134, 277-289.

[118]J.J. González et al., 2006, **Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill,** Marine Pollution Bulletin 53, pp.250–259.

Bibliografia

- [119]Jan H. Christensen et al., 2004, **Integrated Methodology for Forensic Oil Spill Identification**, Environmental Science and Technology 38, pp.2912-2918.
- [120]Ji-Zhong Wang et al., 2007, **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riverine Runoff of the Pearl River Delta (China): Concentrations, Fluxes, and Fate**, Environmental Science and Technology 41, pp.5614-5619.
- [121]Kuhan Chandru et al., 2008, **Characterization of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar-balls collected from the East Coast of Peninsular Malaysia**, Marine Pollution Bulletin 56, pp.950–962.
- [122]Laurence Mansuy et al.,1997, **Source Identification of Oil Spills Based on the Isotopic Composition of Individual Components in Weathered Oil Samples**. Environmental Science and Technology 31, pp. 3417-3425.
- [123]Linda Webster et al.,2007, **Measurement of organic contaminants and biological effects in Scottish waters between 1999 and 2005**, Journal of Environmental Monitoring 9, pp.616-629.
- [124] Richard B. Gaynes et al., 1999, **Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography**, Environmental Science and Technology 33, pp. 2106-2112
- [125]Luca Nizzetto et al., 2008, **PAHs in Air and Seawater along a North–South Atlantic Transect: Trends, Processes and Possible Sources**, Environmental Science and Technology 42 pp.1580-1585.
- [126]Luigi Pane et al.,2005, **Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, seston and copepods in a harbour area in the Western Mediterranean (Ligurian Sea)**. Marine Ecology 26, pp.89-99.
- [227]Mohamad Pauzi Zakaria et al.,2001, **Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) and Hopanes in Stranded Tar-balls on the Coasts of Peninsular Malaysia: Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Oil Pollution**. Marine Pollution Bulletin 42, pp.1357-1366.
- [228]Nurhuda Aziz et al., 2008, **Chemical Fingerprinting of Adhesive Tapes by GCMS Detection of Petroleum Hydrocarbon Products**. Journal of Forensic Sciences 53, pp.1-8.
- [129]P.M. Goldsworthy et al., 2003, **Soil and water contamination in the Larsemann Hills, East Antarctica**,Polar Record 39, pp.319-337.
- [130]Robert M. Garrett et al.,1998, **Photooxidation of Crude Oils**, Environmental Science and Technology 32, pp.3719-3723.

Bibliografía

[130]Roberto Alzaga et al.,2004, **Fast solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry procedure for oil fingerprinting Application to the Prestige oil spill**, Journal of Chromatography A, 1025, pp.133–138.

[131]Sabah A., Abdul-Wahab, 2006, **In Situ Device for Detection of Oil Spill in Seawater**, Electroanalysis 18, pp.2148-2152.

[132] Sergi Díez et al.,2007, Prestige Oil Spill. III. **Fate of a Heavy Oil in the Marine Environment**, Environmental Science and Technology 41, pp.3075-3082.

[133]Shonetta D. Gregg et al., 2006, **A review of analytical methods for the identification and quantification of hydrocarbons found in jet propellant 8 and related petroleum based fuels**, Biomedical Chromatography 20, pp.492-507.

[134]Xiaojun Luo et al., 2004, **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl Riverand the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China**, Marine Pollution Bulletin 48, pp.1102–1115.

[135]Zhendi Wang et al., **Oil Spill Identification**, Journal of Chromatography A, 843 (1999) 369–411.

[136]Zhendi Wang et al., 2004, **Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002)**, Journal of Chromatography A 1038, pp.201-214.

3. Calidad

[200]NTP 582: Gestión de los equipos de medición en un laboratorio de higiene industrial, 2001, Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo.

[201]Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración Norma UNE-EN ISO/IEC 17025.2000

[202]Criterios generales de acreditación. Competencia técnica de los laboratorios de los laboratorios de ensayo. CGA-ENAC-LE. Rev. 5, Febrero 1997.

[203]Criterios generales para la Acreditación de Ensayos y Calibraciones según norma UNE-EN ISO/IEC 17025. CGA-ENAC-LEC. Rev. 1, Noviembre 2000.

[204]Criterios aplicables a los laboratorios del INSHT para elaborar el inventario, las etiquetas identificativas y las fichas/ registro de los equipos. INSHT. PASCAL 03/97, Rev. 1, Abril 2001.

[205]Criterios aplicables a los laboratorios del INSHT para la puesta en marcha y utilización de los equipos. INSHT. PASCAL 04/97, Rev. 1, Abril 2001.

[206]Criterios aplicables a los laboratorios del INSHT para establecer el Plan de Calibración, Verificación y Mantenimiento de los equipos. INSHT. PASCAL 06/98, Rev. 1, Abril 2001

Bibliografía

[207]]<http://www.iupac.org/>

[208] <https://www.eurachem.org/>

[209] <http://www.ich.org/products/guidelines.html>

[210] <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>

