

UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS -

ESCUELA DE PREGRADO

"EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS DE SO₂ Y NO₂ UTILIZANDO INSTRUMENTOS DE MONITOREO REGULATORIO"

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Química Ambiental.

Sofía Isidora Ahumada Varela

Directora del Seminario de Título: Dra. Yeanice Vásquez P.

Profesor Patrocinante: Dr. Richard Toro A.

Santiago de Chile,

Enero 2020.

UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS - ESCUELA DE PREGRADO



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la **Srta. Sofía Ahumada Varela**.

"EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS DE SO₂ Y NO₂ UTILIZANDO INSTRUMENTOS DE MONITOREO REGULATORIO"

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Química Ambiental

Dra. Yeanice Vásquez Pino Directora de Seminario de Título:

Dr. Richard Toro A. Profesor Patrocinante:

Comisión Revisora y Evaluadora:

Dr. Rodrigo Seguel

Dr. Manuel Leiva G.

Santiago de Chile, Enero 2020.

A las que buscan, aunque no encuentren A las que avanzan, aunque se pierdan A las que viven, aunque se mueran

BIOGRAFÍA



Si tengo que escribir de mí, lo primero que viene a mi mente es decir que nací en un lugar donde el mar y el desierto más árido del mundo se encuentran, en Antofagasta. Raíces que modulan mis gustos, motivaciones, acento y la manera que veo el mundo. También es allí donde surge mi interés por la ciencia, que se arraiga en las excursiones al desierto, saltos sobre las piedras de las playas y conversaciones con mi familia.

Es la perspectiva social de lo ambiental y la intensión de democratizar el conocimiento lo que motiva mi intención de estudiar Química Ambiental. Sin duda, la emoción que surge al aplicar y darle sentido al conocimiento adquirido durante la carrera impulsa mis ganas de querer seguir profundizando los saberes en esta área.

AGRADECIMIENTOS

Me encantaría agradecer a cada persona que me apoyo, escuchó y compartió junto a mi este proceso de constante aprendizaje.

De forma especial quisiera agradecer a quienes guiaron la última etapa de mi ciclo universitario a Dr. Pedro Oyola y Dra. Yeanice Vásquez, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo, por su entrega y dedicación a la enseñanza y por cada conversación llena de experiencias y conocimientos.

Quisiera agradecer a la profesora Sylvia Copaja, quien me dio la oportunidad de desarrollar mi unidad de investigación en su laboratorio, por su total entrega en el proceso de enseñanza y por cada valioso consejo dado. También, al profesor Richard Toro, por el apoyo y patrocinio del presente seminario de título.

Agradezco a mis compañeros y compañeras del Centro Mario Molina, por los conocimientos compartidos, la compañía y entrega, en especial a Francisca y Rodrigo.

A mis compañeros y compañeras de carrera, por cada repaso en conjunto, por los momentos de distención y risas compartidas.

A cada funcionaria y funcionario de Juan Gómez Milla, gracias por cada conversación y alegría. En especial, a la Margarita, y todas las funcionarias que participaron de La Mondaca, espacio donde compartimos conocimiento, aprendimos a amar los detalles de la vida y buscamos construir espacios de encuentro entre los estamentos universitarios.

iv

A mis grandes amigas Valentina y Antonia, gracias por ser mis confidentes, por cada consejo y risas compartidas, por su paciencia a mis tiempos y por enseñarme lo hermosa que es la amistad entre mujeres.

A Santiago, por su constante apoyo, comprensión y por inspirarme a amar el conocimiento. Gracias por hacer mis días diferentes, a través, de las constantes risas compartidas, infinitas conversaciones, aventuras vividas y el amor que me has entregado desde que nuestras almas se encontraron.

Agradezco a mi familia pilar fundamental durante todo este largo proceso. A Marta y Raimundo, por inculcarme las ganas de aprender, querer siempre ser mejor y quitarme el miedo a equivocarme, por su sabios consejos y amor entregado. A mis hermanos y hermana, Ignacio, Emilio y Magdalena, que puedo decir, sin ustedes mi vida sería muy aburrida, le dan sabor y color a cada momento compartido, gracias por su compañía, paciencia y amor.

Por último, al Consorcio Internacional liderado por el Instituto Sueco del Medio Ambiente, en especial a Marta Segura del IVL, por la retroalimentación activa durante todo el desarrollo del presente seminario de título. También al Ministerio del Medio Ambiente y a la empresa SGS, por su disposición y entrega durante las campañas de monitoreo.

۷

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDIC	E DE	TABLAS	viii
INDIC	E DE	FIGURAS	X
LIST	AS DE	ABREVIATURA	xv
RESL	JMEN		xvi
I.	11	NTRODUCCIÓN	1
	1.1. 1.1. 1.1. 1.1. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2. 1.2.	Antecedentes Generales 1. Contaminación atmosférica 2. Sistemas de monitoreo de calidad de aire. 3. Metodologías complementarias a sistema de monitoreo tradicional. Antecedentes específicos 1. Sensores de bajo costo 2. Caracterización de gases en estudio 3. Contexto nacional. Objetivo general. Objetivos específicos	1 2 3 4 6 11 14 17 17
II.	N	IETODOLOGÍA	18
	2.1.	Plataformas LoV-IoT II	. 18
	2.2. 2.2. 2.2. 2.2. 2.2.	 Descripción de equipos utilizados. Sensores electroquímicos de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno Tubos pasivos de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno Analizador de NO – NO₂ – NO_x Analizador de SO₂. 	. 20 . 21 . 25 . 28 . 30
	2.3. 2.3. 2.3. 2.3.	 Actividades en terreno 1. Selección de sitios de medición. 2. Campaña Estación de Monitoreo de Calidad de Aire La Florida 3. Campaña de monitoreo en las Comunas de Quintero y Puchuncaví 	. 31 32 34 35
	2.4. 2.4. 2.4.	 Conversión de respuesta cruda de sensor a unidades de concentración. 1. Modelo de regresión lineal 2. Selección de variables integradas en el modelo de regresión múltiple 	. 42 43 44
	2.5. 2.5.	Análisis de datos 1. Preparación de datos	. 46 . 47

	2.5.2.	Métricas de evaluación de rendimiento del modelo	47
III.	RES	SULTADOS	50
3.	1. Pr	ocesamiento de datos previo a la aplicación del modelo	50
	3.1.1.	Análisis de datos para datos crudos de sensores NO2-B4	50
	3.1.2.	Analisis de datos para datos crudos de sensores SO2-B4	54
3.	2. Ca	ampaña 1: Estación de Monitoreo La Florida	57
	3.2.1.	Variación de la respuesta de los sensores con respecto a las variables de	
tempera	atura y	humedad relativa	58
	3.2.2.	Comparación entre sensores	60
	3.2.3.	Comparación entre sensores NO2-B4 y Analizador NO _x - NO – NO ₂	64
3.	3. Ca	ampaña 2: Estaciones de Monitoreo Quinteros, Valle Alegre y Ventanas	68
	3.3.1.	Estación Quintero	69
	3.3.2.	Estación Valle Alegre	78
	3.3.3.	Estación Ventanas	80
	3.3.4.	Métricas de evaluación sensores de sensores ubicados en Quintero, Valle	
Alegre	y Venta	nas	82
	3.3.5.	Comparación de rendimiento de sensores con muestreo pasivo.	83
3.4	4. Ca	ampaña 3: Traslado de sensores a Estaciones de Monitoreo Centro	
Quintero,	La Gre	eda y Puchuncaví	85
	3.4.1.	Aplicación de ajustes generados en Campaña 2	85
	3.4.2.	Comparación de rendimiento de sensores con muestreo pasivo.	89
n /	B 10		~ 4
IV.	DIS		91
V			07
ν.	CO		07
VI.	BIO	GRAFÍA 1	09
VII.	ANE	EXOS	20

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1Descripción de potenciales usos de los sensores de bajo costo. Fuente:(Williams , et al., 2014).9
Tabla 2 Objetivos de rendimiento sugeridos para la clasificación de uso de sensor por laEPA, en comparación con los requisitos del monitoreo regulatorio. Fuente: (Williams , etal., 2014).10
Tabla 3 Efectos sobre la salud humana, medio ambiente y clima por la exposición deNO2 y SO2. Fuente: (Williams , et al., 2014).12
Tabla 4 Identificación de sensores por cada plataforma LoV-IoT 19
Tabla 5 Instrumentos utilizados en actividades realizadas. Se indica los sensores de bajocosto, analizadores de SO2 y NO2 pertenecientes a red SINCA y tubos pasivos dellaboratorio IVL
Tabla 6 Posibles reacciones electroquímicas en electrodos de trabajo y contraelectrodo.
Tabla 7 Resumen de campañas realizadas. 33
Tabla 8Resumen de distribución por cuartil temperatura del sensor presente enplataforma LoV-IoT 2A.53
Tabla 9 Rangos de temperatura seleccionado para el ajuste de mediciones de sensorNO2-B4
Tabla 10Rangos de voltaje seleccionado para la división de base de datos,correspondiente a la señal del electrodo de trabajo (WE) del sensor SO2-B4_6156
Tabla 11 Métricas de rendimiento para la salida del sensor cruda en función a los datosde referencia
Tabla 12 Modelos según sección de temperatura, junto con intercepto, coeficientes porvariable y R² de cada sensor NO2-B4
Tabla 13 Métricas de evaluación de rendimiento de las salidas del modelo para los
sensores NO2-B4, resultantes de la comparación con las mediciones de referencia67

Tabla 14 Modelos según sección de voltaje, junto con intercepto, coeficientes porvariable, lambda y R² de cada sensor SO2-B471
Tabla 15 Métricas de evaluación de rendimiento de las salidas del modelo para lossensores SO2-B4, resultantes de la comparación con las mediciones de referencia74
Tabla 16 Coeficientes del modelo por rango de temperatura para los sensores NO2-B4_01 y NO2-B4_53 ubicados en Quintero
Tabla 17 Coeficientes del modelo por rango de temperatura para el sensor NO2-B4_13ubicado en Valle Alegre.78
Tabla 18 Coeficientes del modelo por rango de temperatura para el sensor NO2-B4_29ubicado en Ventanas.80
Tabla 19 Métricas de evaluación de rendimiento de las salidas del modelo para lossensores NO2-B4, resultantes de la comparación con las mediciones de referencia82
Tabla 20 Resultados de análisis de blanco instalados en terreno. 84
Tabla 21 Resumen de traslado de plataformas
Tabla 22 Métricas de evaluación para monitoreo realizado en la tercera campaña, semuestran todos los sensores.88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Proceso de comunicación de sensores IoT. 19
Figura 2Esquema de la celda electroquímica utilizada por los sensores Alphasense.Fuente: Alphasense AAN 10421
Figura 3 Gráfico de curva corriente-voltaje. Fuente: Alphasense AAN 10423
Figura 4 Ubicación de electrodos al exterior del sensor Alphasense NO2-B424
Figura 5 Componentes y dimensiones de muestreador pasivo. Fuente: (Adon, et al., 2010). 25
Figura 6 A la izquierda, fotografía de partes de un muestreador. A la derecha, una fotografía de un muestreador junto con el tubo que lo sostendrá27
Figura 7 A la izquierda, fotografía de un tubo pasivo de NO ₂ . A la derecha, fotografía de 4 tubos pasivos (2 NO ₂ – 2 SO ₂)
Figura 8 Localización de plataformas durante la realización de las actividades en terreno.
Figura 9 Plataformas LoV-IoT ubicadas en EMCA La Florida
Figura 9 Plataformas LoV-IoT ubicadas en EMCA La Florida
 Figura 9 Plataformas LoV-IoT ubicadas en EMCA La Florida
Figura 9 Plataformas LoV-IoT ubicadas en EMCA La Florida.

Figura 15 Esquema que representa la reubicación de las plataformas LoV-loT......41

Figura 16 A la izquierda una fotografía de Plataforma LoV-IoT 1 y tubos pasivos de NO₂ y SO₂ en Estación Quintero. A la derecha una fotografía de Plataforma LoV-IoT 2A ubicada en la Estación Puchuncaví, junto con tubo pasivo de NO₂......41

Figura 17 Fotografía de Plataforma LoV-IoT 2B, tubo pasivo y cabezales de instrumentos oficiales de medición perteneciente a La Greda......42

Figura 20 Series de tiempo de promedios horarios de salidas de sensores sin procesar (mV) y monitor de SO₂ Teledyne T100......54

Figura 24 Gráfico de correlación de sensores NO2-B4.61

Figura 26 Gráfico de correlación de sensores SO₂-B4.....63

Figura 30 Gráficos de correlación entre respuesta cruda de sensores SO2-B4 yanalizador Teledyne T100 en la Estación Quintero.70

Figura 31 Series temporales de salidas de modelos para sensores SO2-B4 61 y SO2-B4 62 en μ g·m⁻³, junto con concentración dada por analizador de SO₂ Teledyne T100. Se indica con una línea horizontal el valor de norma horaria de SO₂......72

Figura 33 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 01 en EMCA Quintero en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos de prueba. En escala de color se representa la temperatura.76

Figura 34 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 53 en EMCA Quintero en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos de prueba. En escala de color se representa la temperatura.76

Figura 38 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 29 en EMCA Ventanas en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos. En escala de color se representa la temperatura.81

Figura 45 Gráfico de barras donde se muestran las razones de los resultados de tubos pasivos y sensores SO2-B4 divididos por la concentración de referencia para la Campaña 3. Se indica con una línea de color azul el valor de referencia 1......90

LISTAS DE ABREVIATURA

EMCA: Estación de Monitoreo de Calidad del Aire

EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica

IoT: Internet de las cosas

IVL: Instituto de Investigación Ambiental de Suecia

LCS: Sensores de Bajo Costo

MINSAL: Ministerio de Salud

MMA: Ministerio del Medio Ambiente

SINCA: Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire

RESUMEN

El uso de sensores de calidad de aire de bajo costo podría aumentar la resolución espacio-temporal del monitoreo tradicional, proporcionando una gran cantidad de información en tiempo real, gracias al uso de internet. Aprovechar las oportunidades que entregan los sensores requiere comprender sus limitaciones. La respuesta de los sensores se ve afectada por factores ambientales, lo que hace necesario optimizar su desempeño mediante la aplicación de un algoritmo de ajuste que incorpore las variables interferentes, como temperatura, humedad relativa y/o gases de interferencia cruzada.

En este trabajo se desarrolló una metodología de ajuste para las mediciones de sensores de NO₂ y SO₂, y se evaluó su desempeño mediante su ubicación conjunta con instrumentos de monitoreo regulatorio. Se dispuso de cuatro sensores de NO₂ y dos de SO₂, los que fueron utilizados en tres campañas de monitoreo. La primera campaña se realizó en la Estación de Monitoreo de Calidad del Aire (EMCA) La Florida y cumplió con el objetivo de comparar los sensores bajo las mismas condiciones ambientales. En la segunda, los sensores se trasladan a las EMCA Quintero, Ventanas y Valle Alegre, donde se evaluó su comportamiento en un área urbana-industrial. En la tercera campaña, se trasladan los sensores a EMCA cercanas y con similares condiciones ambientales con el objeto de evaluar el ajuste de los modelos obtenidos en la campaña anterior.

El ajuste se realizó empleando el modelo de regresión lineal múltiple, en el que se incorporaron las variables de temperatura del sensor y humedad ambiental. Fue necesario dividir en tres secciones los datos obtenidos en cada campaña, según temperatura y voltaje para los sensores NO₂ y SO₂ respectivamente, al objeto de cumplir con los supuestos del modelo.

La comparación mutua de los sensores indica que el funcionamiento individual depende de su sensibilidad intrínseca a factores ambientales. La metodología de segmentación permitió ajustar la respuesta de los sensores en un amplio rango de variabilidad ambiental de temperatura y humedad (NO₂: $R^2 > 0,6 - SO_2$: $R^2 > 0,98$). El desempeño de los sensores de NO₂ empeora al ser trasladados de un área urbana ($R^2 > 0,8$; sesgo < 15%) a una urbana-industrial ($R^2 > 0,6$; sesgo > 30%). Los sensores de SO₂ solo se evaluaron en Quintero, en donde su ajuste fue mayor a 0,9, debido a que las altas concentraciones ambientales coinciden con los altos voltajes medidos. Al evaluar los ajustes obtenidos en la campaña anterior en otro sitio con similares características se concluye que estos se ajustan correctamente para los sensores de SO₂ ($R^2 > 0,8$). Sin embargo, para los sensores de NO₂ los ajustes logrados al comparar con los instrumentos de referencia fueron bajos ($R^2 < 0,3$).

Se concluye que, el entorno de evaluación de los sensores de SO₂ y su menor dependencia a factores ambientales, garantiza el buen desempeño de estos para la detección de episodios de altas concentraciones en un área urbana-industrial. Por otra parte, la fuerte dependencia de los sensores de NO₂ a factores ambientales conduce a la necesidad de reajuste de sus mediciones en cada sitio de monitoreo.

ABSTRACT

The use of low-cost air quality sensors could increase the spatial-temporal resolution of traditional monitoring, providing a large amount of information in real-time, thanks to the use of the Internet. Taking advantage of the opportunities offered by sensors requires understanding their limitations. The response of the sensors is affected by environmental factors, which makes it necessary to optimize their performance by applying an adjustment algorithm that incorporates interfering variables, such as temperature, relative humidity and/or cross-interference gases.

In the present work, an adjustment methodology was developed for the measurements of the NO₂ and SO₂ sensors, and their performance was evaluated through their joint location with regulatory monitoring instruments. Four NO₂ and 2 SO₂ sensors were available, which were used in 3 monitoring campaigns. The first campaign was conducted at the Florida Air Quality Monitoring Station (EMCA) and met the objective of comparing the sensors under the same environmental conditions. In the second, the sensors are transferred to EMCA Quintero, Ventanas and Valle Alegre, where their behavior was evaluated in an urban-industrial area. In the third campaign, the sensors are transferred to EMCA frequently and with similar environmental conditions in order to assess the fit of the models detected in the previous campaign.

The adjustment was made using the multiple linear regression model, in which the variables of sensor temperature and ambient humidity were incorporated. It was necessary to divide the data obtained in each campaign into 3 sections, according to the temperature and voltage of the NO₂ and SO₂ sensors, respectively, to comply with the assumptions of the model.

The mutual comparison of the sensors indicates that the individual operation depends on its intrinsic sensitivity to environmental factors. The segmentation methodology allowed the sensor response to be adjusted over a wide range of ambient temperature and humidity variability (NO₂: R₂> 0,6 - SO₂: R₂> 0,98). The performance of NO₂ sensors worsens when they move from an urban area (R₂> 0,8; bias <15%) to an urban-industrial one (R²> 0,6; bias> 30%). The SO₂ sensors were only evaluated in Quintero, where their adjustment was greater than 0,9, because the high environmental concentrations coincide with the high measured voltages. The spatial transfer capability of the configuration works correctly for SO₂ sensors (R²> 0,8). However, for the NO₂ sensors the adjustments achieved when comparing with the reference instruments were low (R² <0,3).

It is concluded that the evaluation environment of the SO_2 sensors and their lower dependence on environmental factors, guarantees their good performance for the detection of episodes of high concentrations in an urban-industrial area. On the other hand, the strong dependence of NO_2 sensors on environmental factors leads to the need to readjust their measurements at each monitoring site.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Generales

Los modos de vida modernos y el incremento demográfico en las áreas urbanas han generado el aumento de los niveles de contaminación ambiental en las ciudades (Maldonado, 2009). En las últimas décadas, la contaminación del aire se ha convertido en uno de los principales desafíos que enfrentan las áreas urbanas, debido a que la aglomeración de personas y sus actividades tiene consecuencias a nivel local, regional, continental y global (Molina & Molina, 2004).

La contaminación del aire, tanto al interior como fuera de los hogares, representa un importante riesgo medioambiental para la salud humana, causando una de cada nueve muertes al año a nivel mundial (WHO, 2016). La exposición a una mala calidad del aire agrava condiciones subyacentes a enfermedades cardiovasculares y respiratorias, exacerba enfermedades crónicas como el asma y está vinculada con la reducción de la función pulmonar, irritación de las vías respiratorias, tos y dificultad al respirar (Shah, et al., 2013).

Los riesgos y efectos en la salud no están distribuidos equitativamente (WHO, 2018). La población infantil, senescentes y con enfermedades crónicas son particularmente susceptibles, al igual que, la población perteneciente a los niveles socioeconómicos bajos (Makri & Stilianakis, 2008; Hajat, et al., 2015). El nivel socioeconómico define el nivel de exposición, acceso y calidad a servicios de salud, las oportunidades de un individuo de reducir o evitar la exposición a la contaminación y el acceso al proceso de toma de decisiones ambientales (Mohai, et al., 2009; Clark, et al., 2014; Hajat, et al., 2015).

1

Adicionalmente, la presencia de contaminantes en el aire es responsable de problemas medioambientales como, la lluvia ácida, daño a la vegetación, disminución de la visibilidad, y de contribuir significativamente al cambio climático (Jacob, 1999; Ramanathan & Feng, 2009).

1.1.1. Contaminación atmosférica

La contaminación atmosférica se define como la presencia de elementos, compuestos o sustancias, que alteran la composición de la atmósfera y en cierta concentración o periodo de tiempo constituyen un riesgo para cualquier componente del ecosistema (Oyarzún, 2010). Los principales componentes de una atmósfera contaminada son gases, como óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxidos de azufre (SO₂), ozono (O₃) y monóxidos de carbono (CO), y aerosoles, sólidos y líquidos (Brunekreef & Holgate, 2002). Para los contaminantes recién nombrados, se han establecido límites aceptables de concentración basados en los efectos observados en la salud, siendo denominados "contaminantes criterios" (EPA, 2017). Estos pueden ser emitidos por fuentes naturales o antropogénicas, y se clasifican en contaminantes primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son emitidos directamente desde una fuente fija y/o móvil, como una chimenea industrial y tráfico vehicular, respectivamente. Por otra parte, los contaminantes secundarios no son emitidos directamente a la atmosfera, sino que se forman durante procesos fotoquímicos y/o químicos a partir de los contaminantes primarios (Figueruelo & Dávila, 2004).

1.1.2. Sistemas de monitoreo de calidad de aire.

La importancia de los efectos de la contaminación atmosférica y la necesidad de controlar esta problemática ha impulsado el aumento de los esfuerzos enfocados en la medición de las concentraciones de los principales contaminantes; generando un mayor desarrollo de diferentes metodologías y técnicas de monitoreo ambiental.

Los objetivos del monitoreo de calidad de aire son; evaluar el cumplimiento de las directrices de la legislación; identificar las fuentes emisoras; evaluar la exposición de la población a contaminantes atmosféricos; determinar pronósticos y alertas sobre niveles de contaminación; formular estrategias para prevenir, disminuir y controlar los impactos de la contaminación del aire sobre la salud de la población y el medio ambiente; y evaluar la efectividad de dichas estrategias (Álvarez, et al., 2016; Afshar-Mohajer, et al., 2018; Wei, et al., 2018).

La toma de decisiones requiere un monitoreo de calidad de aire efectivo, que garantice la entrega de información tanto en calidad como en confiabilidad, lo que hace necesario la utilización de instrumentación adecuada para cumplir con los requisitos de precisión y un amplio conjunto de procedimientos para garantizar la calidad y suficiencia de los datos; incorporando requerimientos de calibración, mantención, auditorías y validación de datos (Mead, et al., 2013; Rai, et al., 2017).

Bajo este contexto, las redes de monitoreo basan su instrumentación en metodologías referenciales y equivalentes que cuenten con la certificación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA) o los países miembros de la Unión Europea.

1.1.3. Metodologías complementarias a sistema de monitoreo tradicional.

Si bien se desea lograr una completa resolución espacio-temporal de los contaminantes con instrumentos robustos, precisos y libres de interferencias, la instalación de estos instrumentos se caracteriza por sus altos costos de inversión, operación y requerimientos de espacio territorial, permisos, seguridad, suministro eléctrico y personal capaz de calibrar y mantener los equipos de medición (Snyder, et al., 2013; Kumar, et al., 2014). Finalmente, el cumplimiento de estos requerimientos limita la instalación de los instrumentos en áreas puntuales y, en consecuencia, la obtención de mediciones de baja resolución espacial e información deficiente para la realización de un mapeo espacio-temporal detallado (Munir, et al., 2019).

Está situación ha conllevado el desarrollo de distintas alternativas complementarias al monitoreo tradicional, dentro las cuales se encuentran técnicas portátiles de medición. Dichas metodologías no son sustitutas directas a los instrumentos de referencia, sólo se usan de manera adicional a ellos con el propósito de complementar el monitoreo actual y ampliar la cobertura de monitoreo ambiental (Lung, et al., 2018). Tubos pasivos y los sensores digitales de bajo costo son ejemplos de estas metodologías, ambas pueden ser aplicadas para la identificación de zonas de alta contaminación (*hotspots* en inglés); evaluar la tendencia de contaminantes y ejecutar monitoreo exploratorio de calidad de aire en periodos cortos que entreguen una amplia resolución espacial (Lewis, et al., 2018; Sánchez, et al., 2008).

Los tubos pasivos son dispositivos pequeños y ligeros, que colectan contaminantes gaseosos proporcionando información sobre promedios de concentración generalmente mensuales (Cape, 2009). Su tamaño y su no dependencia de un

suministro eléctrico y de personal técnico en el sitio de muestreo, permite usarlos para determinar la distribución espacial de la concentración de los contaminantes, a razón de su versátil instalación (Ferm & Svanberg, 1998). Sin embargo, los resultados de las mediciones no son reportados inmediatamente, ya que los tubos deben ser analizados en un laboratorio.

Por otra parte, los sensores de bajo costo, en sus siglas en inglés LCS, son dispositivos de monitoreo de bajo costo, capaces de analizar la concentración en tiempo real de contaminantes atmosféricos, y a la vez, abarcar una amplia distribución espacial de medición, debido a su pequeño tamaño, bajo peso y consumo energético (Rai, et al., 2017). La tecnología de los sensores de bajo costo es considerada como una innovadora herramienta para el monitoreo de calidad de aire en el futuro, ya que sus características permiten generar redes de sensores, potenciar la ampliación de las redes de monitoreo actuales y mejorar el conocimiento sobre la contaminación del aire en un área con puntual o nulo monitoreo ambiental (Jovasevic-Stojanovic, et al., 2015).

1.2. Antecedentes específicos

1.2.1. Sensores de bajo costo

Los sensores de bajo costo tienen el potencial de aumentar la resolución espaciotemporal del monitoreo tradicional, proporcionando una gran cantidad de información, la que se convierte en una herramienta clave y de alto valor al momento de tomar decisiones.

Las oportunidades generadas por el desarrollo de esta innovadora tecnología no pueden sesgar las etapas previas a la instalación masiva de los sensores en terreno. Debido a que los sensores son una tecnología emergente, aún están sujetos a evaluación. La validación de la calidad de los datos continúa siendo una de las principales preocupaciones que dificulta la adopción generalizada de esta tecnología (Rai, et al., 2017).

1.2.1.1. Interferencias ambientales que afectan el desempeño de los sensores electroquímicos

Actualmente, existe una gran variedad de sensores de calidad del aire de bajo costo, los cuales se diferencian por sus principios de operación. Los sensores de material particulado utilizan un principio de operación óptico, que consta en la dispersión de luz (Wang, et al., 2015). Mientras que, existen dos tipos de sensores de gases disponibles en el mercado, los sensores semiconductores de óxido de metal y los sensores electroquímicos (Rai, et al., 2017). Las interferencias asociadas a estos sensores están estrechamente relacionadas con el principio de operación de estos. El presente trabajo se centra en los sensores electroquímicos, debido a que son los utilizados y evaluados en las campañas de monitoreo realizadas en el presente trabajo.

Se ha demostrado que los sensores electroquímicos funcionan correctamente bajo condiciones de laboratorio (22°C – 40 % RH), logrando correlaciones mayores a 0,95 al contrastar las salidas crudas de los sensores con instrumentos referenciales (Wei, et al., 2018). Sin embargo, en condiciones ambientales dinámicas el comportamiento de los sensores se desvía, impactando en su desempeño y la calidad de sus datos.

El deterioro de información proporcionada se explica en la sensibilidad de los sensores a variaciones de temperatura, humedad ambiental e interferencias cruzadas producto de la presencia de otras especies atmosféricas (Mead, et al., 2013; Popoola, et al., 2016; Duvall, et al., 2016; Rai, et al., 2017).

El desafío de estos sensores radica en la calibración en terreno de sus mediciones, mediante la localización de los sensores junto con instrumentos de monitoreo regulatorio y la aplicación de distintos algoritmos que permitan el ajuste de los datos (Spinelle, et al., 2015; Smith, et al., 2017; Hagan, et al., 2018; Munir, et al., 2019).

Considerando que cada región espacial (zona costera, altiplano, valles, etc.) tiene condiciones ambientales diferentes, es decir, niveles de concentraciones de contaminantes y condiciones de temperatura y humedad ambiental diferentes, es necesario calibrar los sensores en cada sitio donde se ubiquen, buscando abarcar una amplia resolución de variaciones en las condiciones ambientales.

En efecto, al término de la calibración y ajuste será necesario evaluar el desempeño de los sensores para determinar y garantizar la calidad de los datos y la clasificación por uso a los sensores.

Entendiendo calibración como la acción de verificar las mediciones del sensor con un instrumento de referencia más exacto y ajuste como la acción de llevar las mediciones lo más cercano a las realizadas por el instrumento de referencia (Cuadros, et al., 2007).

1.2.1.2. Clasificación por uso de sensores de bajo costo

Los sensores tienen la capacidad de ser usados para complementar el monitoreo tradicional, mejorar las estimaciones de exposición personal, aumentar la conciencia de las personas acerca de los niveles de contaminación, empoderando y facilitando la toma de decisión a nivel comunitario y personal, entre otras aplicaciones las cuales son descritas en la tabla 1.

Tabla 1 Descripción de po	otenciales usos de los sensores de bajo costo. Fuente: (Williams , et al., 2014).
Aplicación	Descripción
nyestigosión	Lise on estudios científicos que tienen el objetivo de

Investigación	Uso en estudios científicos que tienen el objetivo de generar información nueva sobre contaminación del aire.	
Monitoreo de exposición personal	Monitoreo de la calidad del aire al que un individuo se ve expuesto al realizar sus actividades normales.	
Complemento de los datos de monitoreo existente	Localización de sensor en un área donde existe monitoreo regulatorio para complementar la cobertura.	
Identificación y caracterización de fuentes de emisión	Establecer posibles fuentes de emisión mediante el monitoreo cercano a la(s) supuesta(s) fuente(s).	
Educación	Uso de sensor en entornos educativos enfocados en ciencias ambientales, estadísticas, aplicación en comunicación IoT y modelación de datos.	
Generación de información/conciencia	Democratización de la información sobre calidad de aire permitiendo la información y toma de conciencia de la comunidad.	

El uso de sensores para un propósito específico debe comprender las fortalezas y limitaciones de este, por lo tanto, la aplicación o uso que se le de al sensor depende estrictamente de su desempeño. Los parámetros sugeridos por la EPA para la evaluación del desempeño y posterior clasificación por uso de los sensores son: sesgo, precisión y completitud. En la tabla 2 se presenta la clasificación de uso de los sensores según los parámetros recién nombrados.

Tabla 2 Objetivos de rendimiento sugeridos para la clasificación de uso de sensor por la EPA, en comparación con los requisitos del monitoreo regulatorio. Fuente: (Williams , et al., 2014).

Tipificación del uso	Área de aplicación	Contaminantes	% sesgo / precisión	% Completitud
I	Educación y información	Todos	< 50	≥ 50
II	Identificación y caracterización de zonas de alta contaminación	Todos	< 30	≥ 75
111	Monitoreo complementario	Contaminantes criterios	< 20	≥ 80
IV	Exposición personal	Todos	< 30	≥ 80
V	Monitoreo regulatorio*	SO ₂ NO ₂	< 10% < 15%	≥ 75

* Se indica únicamente para los gases en estudio.

** En el documento que se hace referencia (Williams, et al., 2014) no se indica especificación para "todos" los contaminantes, sin embargo, se estima que se incluyen los contaminantes criterios.

1.2.1.3. Sistema de comunicación de sensores de bajo costo

La transmisión de datos en tiempo real es una de las principales características de los sensores de bajo costo, y es posible gracias al uso del sistema internet de las cosas (IoT, en sus siglas en inglés).

El internet de las cosas puede describirse como una gran red de objetos físicos diseñados con tecnologías inalámbricas integradas para monitorear, controlar y vincular dentro de la infraestructura de internet existente. Permitiendo el desarrollo de tecnología

innovadora, la democratización de la información y estableciendo una nueva cultura participativa, al democratizar el flujo de datos digitales (Isassi, 2015).

El sistema IoT aumentó la capacidad de la ciencia y la ingeniería para resolver problemas sin la intervención de fuerza de trabajo humana, debido a que permite crear la interconexión de dispositivos físicos, vehículos, edificios, máquinas y otros elementos, instaurando una fuerza de trabajo inteligente (Kumar & Mallick, 2018). Tecnologías de comunicación inalámbricas como Wifi, bluetooth, Zigbee y Lora hacen posible la interconexión de sensores capaces de generar información con servidores y plataformas de visualización de datos (Shirode, et al., 2018).

La integración de estas tecnologías permite la recopilación, almacenamiento e intercambio de información útil para aumentar el conocimiento y mejorar la toma de decisiones.

1.2.2. Caracterización de gases en estudio

Se ha determinado una amplia gama de efectos sobre la salud humana y el medio ambiente por la exposición a contaminantes del aire. La presente sección se enfoca en la caracterización de los gases dióxido de azufre (SO₂) y dióxido de nitrógeno (NO₂), en vista que los sensores de bajo costo en evaluación monitorean dichos gases.

En la tabla 3, se resumen los efectos sobre la salud humana, el medio ambiente y el clima producido por los gases en estudios.

Tabla 3 Efectos sobre la salud humana, medio ambiente y clima por la exposición de	Э
NO ₂ y SO ₂ . Fuente: (Williams , et al., 2014).	

Gas	Efectos sobre salud	Efectos sobre el medio ambiente y el clima
Dióxido de azufre (SO ₂)	Agrava los síntomas del asma como tos, sibilancias y opresión en el pecho. La exposición a altos niveles puede causar síntomas respiratorios en personas sin enfermedad respiratorias preexistentes Las exposiciones durante largos periodos aumentan los ingresos hospitalarios por causas respiratorias.	Contribuye a la acidificación de las aguas superficiales y suelo. Aumentando biodisponibilidad del mercurio en aguas afectando fauna. Daños en la vegetación y pérdida de especies acuáticas y terrestres. Contribuye a la formación de partículas reflectante con un efecto de enfriamiento en la atmósfera.
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Agrava los síntomas respiratorios. Incrementa las consultas hospitalarias, particularmente de infantes y senescentes con asmas. Incrementa la susceptibilidad a una infección respiratoria.	Contribuye a la acidificación y eutrofización de suelos y aguas. Conduciendo al agotamiento de oxígeno en las aguas, causando pérdidas en la biodiversidad. Impacto en los niveles de ozono (es uno de sus precursores fotoquímicos) y formación de material particulado, como aerosoles de nitratos.

1.2.2.1. Dióxido de nitrógeno

La gran mayoría de los NO_x ($NO_2 + NO$) emitidos a la atmósfera provienen de la quema de combustibles fósiles, biomasa y de eventos naturales como de tormentas eléctricas. La quema de combustibles fósiles incluye a vehículos a gasolina, diésel y otros transportes como aéreos y marítimos, también plantas de energía, calderas industriales y calefacción doméstica (Skalska, et al., 2010).

El NO es productor de agentes oxidantes fuerte y reactivos como el NO₂, compuesto que modula el desarrollo de enfermedades inflamatorias en las vías respiratorias. En procesos de alta temperatura el N₂ se oxida primero a NO y luego a NO₂, uno de los principales precursores del O₃.

La relación entre los gases NO₂ y O₃ cobra relevancia en este estudio, debido a que los sensores electroquímicos de NO₂ son particularmente sensible al O₃. Los patrones estacionales de estos compuestos son opuestos, el NO₂ tiene niveles elevados en inviernos, en cambio, el O₃ en verano y declinan hacia primavera. La fotólisis del NO₂ produce NO y oxígeno atómico, este último reacciona con O₂ formando O₃ y el NO se vuelve a oxidar a NO₂ contribuyendo nuevamente a la formación de O₃. Otra reacción que compite con la ecuación 3 y promueve la formación de O₃ es la oxidación de NO a NO₂ producto de la presencia de una molécula reactiva que contenga oxígeno (RO₂), como por ejemplo un compuesto orgánico volátil (Roberts–Semple, et al., 2012).

Ecuación 1	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$
Ecuación 2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$
Ecuación 3	$O_3 + NO + hv \rightarrow NO_2 + O_2$
Ecuación 4	$NO + RO_2 \rightarrow NO_2 + RO$

1.2.2.2. Dióxido de azufre

Las emisiones de SO₂ se asocian a la quema de combustibles con alto contenido de azufre y a fuentes naturales como volcanes. Entre las fuentes antrópicas se identifican centrales energéticas y otras instalaciones industriales, motores a combustión interna y a procesos industriales como la extracción de metales (por ejemplo, el cobre).

El SO₂ es una sustancia reductora que en presencia de humedad se convierte en trióxido de azufre (SO₃).

$$SO_2 + H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O$$
Ecuación 5 $SO_2 \cdot H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+$ Ecuación 6

El tiempo de vida del SO₂ en la atmósfera es reducido, del orden de días (Wallace & Hobbs, 2006). Los procesos de remoción involucran deposición húmeda y seca, y su oxidación hasta ácido sulfúrico por el radical hidroxilo.

1.2.3. Contexto nacional

En Chile actualmente existen redes de monitoreo distribuidas a lo largo del país. La mayoría de estas estaciones se encuentran en zonas urbanas e industriales, entre las que destacan la Región Metropolitana y ciudades costeras como, por ejemplo, Valparaíso, Tocopilla y Talcahuano (Riojas-Rodríguez, et al., 2016). La ubicación de las estaciones de monitoreo en zonas costeras se debe a la actividad industrial desarrollada en el país, como refinerías de petróleo, fundiciones de cobre y termoeléctricas, debido a las exigencias presentes en las Resoluciones de Calificación Ambiental (RCA) de cada proyecto en particular. Las estaciones de monitoreo de calidad de aire están sujetas al cumplimiento del Reglamento de Instalación de Estaciones de Monitoreo para Contaminantes Atmosféricos (D.S. 61/08 MINSAL) para la verificación de las normas de calidad de aire vigentes. Cabe mencionar que la regulación recién nombrada no considera el uso de sensores de bajo costo para la evaluación de las normativas ambientales.

Es posible identificar dos incentivos para el uso de sensores en Chile. En primer lugar, los altos costos de inversión, operación, mantención y calibración de las redes de monitoreo y, en segundo lugar, el reconocimiento de la población de la contaminación del aire como principal problema medioambiental que los afecta (Encuesta Nacionales del Medio Ambiente, MMA, años 2014, 2015, 2016 y 2017-2018).

La ampliación de la red de monitoreo de calidad de aire en Chile con el uso de sensores de bajo costo podría facilitar a las autoridades la gestión ambiental de la calidad del aire mediante la generación de información útil para la formulación de políticas ambientales y la evaluación de la efectividad de estas políticas; además de contribuir en la democratización de la información en torno a la salud ambiental.

En efecto, los sensores de bajo costo apoyados en una plataforma IoT, podrían ser clave en el desarrollo de una red de monitoreo más amplia con información en tiempo real de fácil acceso. Por estas razones, instituciones como la Superintendencia del Medio Ambiente reconocen los sensores de bajo costo como una metodología útil para la ejecución de monitoreo en línea, lo cual exige un desarrollo tecnológico y experimental en torno a estos sensores (SMA, 2018).

Es interesante proyectar el rol de los sensores en la democratización de la información, la recuperación de confianza de la población, en la concientización y empoderamiento de la población, reduciendo el nivel de conflicto social y el incremento de responsabilidad estructural asociado a este conocimiento.

El presente trabajo se enmarca en la evaluación de desempeño de sensores electroquímicos de bajo costo para el monitoreo de dióxido de nitrógeno y de azufre, basados en una plataforma IoT.

La evaluación del desempeño de los sensores de SO₂ y NO₂ se realizó mediante la comparación entre los valores medidos por sensores e instrumentos de monitoreo regulatorio. Se consideró las interferencias cruzadas que causan la variación de la sensibilidad de los sensores en la aplicación del algoritmo; seleccionando el algoritmo que ajusta mejor las mediciones a los valores reales. Por otra parte, se realizó un diseño de red de monitoreo de NO₂ y SO₂ en un área urbana-industrial, que contempló la instalación de tubos pasivos y sensores de bajo costo, y el uso de instrumentos de monitoreo regulatorio presentes en estaciones de monitoreo de la red del Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire (SINCA).
1.3. Objetivo general

Ajustar la respuesta de los sensores electroquímicos de SO₂ y NO₂ conectados a una plataforma IoT, ubicados en un área urbana y urbana-industrial, y evaluar su desempeño mediante la ubicación conjunta con instrumentos referenciales y equivalentes.

1.4. Objetivos específicos

- Comparar las mediciones sin ajustar de los sensores de bajo costo con instrumentos de monitoreo regulatorio, bajo las mismas condiciones ambientales.
- Definir una metodología de ajuste de las mediciones de los sensores que incorpore las variables interferentes.
- Evaluar el desempeño del ajuste de las concentraciones obtenidas por los sensores con respecto a metodologías de monitoreo regulatorio y tubos pasivos.
- Determinar si los ajustes obtenidos pueden ser utilizados en otro sitio con similares características.

II. METODOLOGÍA

2.1. Plataformas LoV-IoT II

Los prototipos de plataformas LoV-IoT II utilizadas en el presente estudio miden niveles de contaminación ambiental de 2 gases (SO₂ y NO₂) y los parámetros meteorológicos y ambientales (temperatura, humedad relativa y ruido). Fueron desarrolladas por el Consorcio Sueco de LoV-IoT liderado por el Instituto de Investigación Ambiental de Suecia (IVL). Debido al desarrollo tecnológico, se cuenta con dos prototipos de plataformas, **LoV-IoT 1** y **LoV-IoT 2**.

El diseño comunicacional de las plataformas incorpora el concepto IoT, de modo que utilizan internet para comunicar sus resultados de forma confiable y en tiempo real.

El microcontrolador utilizado incorpora un conversor análogo digital, que convierte la señal análoga entregada por los sensores electroquímicos en una señal digital, con el objeto de facilitar su procesamiento, hacer la señal resultante más precisa y preservar la forma de la onda, es decir, evitar el ingreso de ruido o interferencias. El microcontrolador además incorpora un módulo de transmisión de datos mediante red de celular 3G utilizando una SIM internacional. Los datos son almacenados localmente en la memoria dedicada del microcontrolador y además son enviados a un servidor remoto que colecta, almacena y reenvía la información a una interfaz gráfica que permite su visualización. Cada modelo de plataforma tiene un canal de visualización y descarga de datos particular, estos son presentados en el Anexo 1. El proceso de comunicación se muestra en la figura 1.

18



Figura 1 Proceso de comunicación de sensores IoT.

En la tabla 4, se identifican los sensores integrados en cada plataforma LoV-IoT. Los componentes electrónicos y especificaciones técnicas de las plataformas se presentan en los Anexo 2 y 3.

Plataforma	Sensor [ID + Número de identificación]	
LoV-loT 1	NO2-B4 01	
	NO2-B4 53	
	SO2-B4 61	
	SO2-B4 62	
LoV-loT 2A	NO2-B4 13	
LoV-loT 2B	NO2-B4 29	

Tabla 4 Identificación de sensores por cada plataforma LoV-IoT

2.2. Descripción de equipos utilizados

Los equipos que se utilizaron para la obtención de mediciones se presentan en la tabla 5. Se incluye los sensores presentes en los prototipos de plataformas LoV-IoT, los equipos de medición de SO₂ y NO₂ presentes en las estaciones oficiales de monitoreo de calidad del aire perteneciente a la red SINCA del Gobierno de Chile y los muestreadores pasivos.

Tabla 5 Instrumentos utilizados en actividades realizadas. Se indica los sensores debajo costo, analizadores de SO2 y NO2 pertenecientes a red SINCA y tubos pasivos dellaboratorio IVL.

Instrumento	Fabricante	Principio operacional
Sensor de bajo costo SO ₂	SO2 - B4 Alphasense	Electroquímico
Sensor de bajo costo NO ₂	NO2 - B43F Alphasense	Electroquímico
Analizador de SO ₂ *	T100 Teledyne / 43i Thermo Scientific™	Fluorescencia UV
Analizador de NO - NO ₂ - NO _x **	200E Teledyne / 42i Thermo Scientific™	Quimioluminiscencia
Tubos pasivos NO ₂	IVL Instituto Sueco de Investigación Ambiental Ltd.***	Adsorción
Tubos pasivos SO ₂	IVL Instituto Sueco de Investigación Ambiental Ltd.***	Adsorción

* Metodología designada como equivalente según (EPA, 2017).

** Metodología designada como referencial según (EPA, 2017).

*** IVL suministró y realizó el análisis de los tubos pasivos.

2.2.1. Sensores electroquímicos de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno

La información sobre el sistema operacional de los sensores gaseosos es recogida de las fichas técnicas entregadas por el fabricante.

Cada sensor de gas Alphasense contiene una celda electroquímica que opera en un modo amperométrico, es decir, al entrar en contacto el sensor con el gas objetivo se genera una corriente eléctrica que es linealmente proporcional al volumen del gas. Esto es posible, debido a que el sensor está diseñado para que la velocidad de difusión del gas objetivo al electrodo sea mucho más lenta que la reacción del gas en el electrodo (Mead, et al., 2013). El principio de muestreo empleado por el sensor es difusión, no opera con flujo de muestreo.





En la figura 2, se representa el esquema de una celda electroquímica utilizada por Alphasense. La barrera de difusión de gas es una membrana permeable a los gases, que cumple con el objetivo de evitar el ingreso de agua y polvo al interior de la celda. En la celda se encuentran tres electrodos separados por filtros humectantes que permiten el contacto iónico entre electrodos, proporcionando el transporte capilar del electrolito (comúnmente utilizan ácido sulfúrico 3 – 7 M). Los electrodos se denominan de trabajo, de referencia y contraelectrodo.

En la superficie del electrodo de trabajo ocurre la reducción (NO₂) u oxidación (SO₂) del gas objetivo. Generalmente, se cubre con un catalizador específico para aumentar la superficie de reacción y optimizar el desempeño del sensor.

La reacción redox se completa en el contraelectrodo. Si en el electrodo de trabajo ocurre la reducción del dióxido de nitrógeno, el contraelectrodo completa el circuito oxidando agua a oxígeno. Por otra parte, en el caso de que en el electrodo de trabajo ocurra la oxidación del dióxido de azufre, el contraelectrodo completará la reacción redox reduciendo moléculas de oxígeno a agua. Durante el funcionamiento del sensor, los electrodos de trabajo y contraelectrodo se mantienen con una polarización de voltaje fija, y la corriente entre ellos es la salida del sensor.

El fabricante al referirse a los pares electroquímicos no especifica los reactantes y productos. Sin embargo, se proponen posibles reacciones en la tabla 6 (Stetter & Li, 2008).

Gas objetivo	Reacción en electrodo	Semi- reacción	Electrodo
NO ₂	$2NO_2 + 4H^+ + 4e^- \to 2NO + 2H_2O$	Reducción	Trabajo
	$2H_2O \to O_2 + 4H^+ + 4e^-$	Oxidación	Contraelectrodo
SO ₂	$2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2SO_4^{-2} + 8H^+ + 4e^-$	Oxidación	Trabajo
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Reducción	Contraelectrodo

 Tabla 6 Posibles reacciones electroquímicas en electrodos de trabajo y contraelectrodo.

El sistema de electrodos se completa con un electrodo de referencia de platino, el cual tiene la función de asegurar que el sensor trabaje en la región correcta de la curva corriente-voltaje. Esta región es llamada "corriente limitada por difusión", y se caracteriza porque la corriente generada es independiente del potencial aplicado (ver figura 3). Al operar en esta región se asegura que la salida de corriente es directamente proporcional a la concentración del gas objetivo. Si el electrodo de referencia trabaja a un potencial constante, el electrodo de trabajo podrá mantener una sensibilidad constante, buena linealidad y un mínimo de sensibilidad a gases interferentes.



Figura 3 Gráfico de curva corriente-voltaje. Fuente: Alphasense AAN 104.

Los sensores electroquímicos tienen una corriente de fondo adicional a la generada por la reacción redox; corriente que comúnmente se denomina corriente cero.

La corriente cero puede ser significativa e interferir al realizar mediciones a bajas concentraciones de gas. Según el fabricante, las fuentes de estas corrientes incluyen la anodización o la reducción catódica del electrodo de trabajo, la oxidación o reducción del electrolito y sus impurezas en el electrodo de trabajo, y la reducción de oxígeno del aire muestreado.

Para corregir las interferencias producidas por las corrientes cero, el fabricante agrega un cuarto electrodo, llamado electrodo auxiliar, el cual está cubierto con el mismo catalizador que cubre al electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar no está en contacto con el gas objetivo, por lo tanto, cualquier corriente de fondo que surja de los procesos electroquímicos que involucran al electrolito y/o electrodo es medida por el electro auxiliar y de trabajo. En consecuencia, el electro auxiliar está diseñado para corregir la señal del electro de trabajo.

La posición de cada electrodo en un sensor electroquímico Alphasense se muestra en la figura 4.



Figura 4 Ubicación de electrodos al exterior del sensor Alphasense NO2-B4.

2.2.2. Tubos pasivos de dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno

Los tubos pasivos de NO₂ y SO₂ proporcionados por el IVL son tubos plásticos con forma cilíndrica que en su interior contienen un muestreador, en la figura 5 se presenta su estructura. El muestreador consiste en una serie de tapas, un cuerpo captador y filtros, cada uno cumple con una función específica dentro del muestreador. En el interior del muestreador encontraremos un material adsorbente específico impregnado sobre un filtro para la captación del compuesto atmosférico en interés, además de un filtro de teflón que minimiza la difusión turbulenta interna e interferencias producto de partículas y una malla de acero inoxidable protege de daños mecánicos.



Figura 5 Componentes y dimensiones de muestreador pasivo. Fuente: (Adon, et al., 2010).

El filtro adsorbente de los tubos pasivos de NO₂ está impregnado con una mezcla de yoduro (I⁻), arsenito (AsO₃⁻³) y de etilenglicol (C₂H₆O₂) y el de los tubos pasivos de SO₂ con hidróxido de sodio (NaOH) (Ferm & Svanberg, 1998).

Según el IVL, el tiempo normal de exposición de los tubos pasivos es de un mes. El rango de detección de los tubos pasivos de NO₂ y SO₂ para un mes de exposición es $[0,1 - 100 \ \mu g \cdot m^{-3}]$ (Ferm & Rodhe, 1997).

2.2.2.1 Ley de Fick

El principio del muestreo pasivo está basado en la primera Ley de Fick (Ferm, 2001). Ley que postula que frente a una situación de gradiente de concentración se origina un flujo de moléculas en fase gaseosa que tiende a homogenizar y uniformar hasta un punto de equilibrio de concentración constante. El flujo se mueve desde la región de alta concentración a regiones de baja concentración, con una magnitud proporcional al gradiente de concentración.

La ley describe que el flujo difusivo (J, en mol \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹) como la cantidad de moléculas gaseosas que atraviesa una superficie en un periodo de tiempo es directamente proporcional a la gradiente de concentración. El coeficiente de proporcionalidad se llama coeficiente de difusión (D, en cm² \cdot s⁻¹). En una única dimensión espacial, la ley toma la siguiente forma.

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}$$
 Ecuación 7

Donde, $\partial \phi$ es la concentración por unidad de volumen (mol · cm⁻³) y ∂x el espesor de la membrana permeada por las moléculas gaseosas (cm).

Al ser expuesto el tubo pasivo, la gradiente de concentración producida entre el aire al interior del muestreador y el aire exterior genera la entrada del aire ambiental al tubo. Luego de cierto tiempo de exposición, se determina la concentración del compuesto atmosférico en interés por cromatografía iónica (Salem, et al., 2009). El análisis de los tubos pasivos se realizó por el IVL.

Las medidas de control de calidad implementadas en el manejo de los tubos pasivos respetaron las exigencias de temperatura de almacenamiento dadas por el fabricante y se empleó blancos en terreno.



Figura 6 A la izquierda, fotografía de partes de un muestreador. A la derecha, una fotografía de un muestreador junto con el tubo que lo sostendrá.



Figura 7 A la izquierda, fotografía de un tubo pasivo de NO₂. A la derecha, fotografía de 4 tubos pasivos $(2 \text{ NO}_2 - 2 \text{ SO}_2)$.

2.2.3. Analizador de NO – NO₂ – NO_x

La metodología de medición de dióxido de nitrógeno, utilizada por los instrumentos presentes en las estaciones de monitores de la red SINCA, emplea el método de quimioluminiscencia para cuantificar los niveles en el aire de NO, NO₂ y NO_x.

La quimioluminiscencia se define como la emisión de luz de una molécula o átomo producto de la transición de un estado excitado electrónicamente, en consecuencia, de una reacción química (Navas, et al., 1997).

El principio de operación del analizador se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno con ozono. El aire al entrar al analizador pasa por un filtro, este previene la contaminación del sistema que transporta el gas, luego ingresa a una cámara de reacción en donde el aire se mezcla con ozono en exceso. En esta primera etapa, solo se determina el número de moléculas de NO, que es proporcional a la radiación emitida y, por lo tanto, a la concentración de NO.

En una segunda etapa, se determina la concentración de NO_x . El aire muestreado ingresa a un convertidor en donde se reduce el NO_2 a NO, y seguidamente se analiza del mismo modo ya descrito.

La medida de la concentración de NO₂ mediante esta técnica es indirecta. La diferencia entre las señales de la primera y la segunda etapa corresponde a los niveles de NO₂.

Las reacciones involucradas en el proceso son las siguientes:

La reacción entre el NO y O₃ produce NO₂ excitado, el cual emite luz cuando los electrones de las moléculas de NO₂ decaen a niveles de energía menores. La radiación emitida por las moléculas excitadas de NO₂ tiene una longitud de onda mayor a 600 nm y centradas en 1200 nm.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$
 Ecuación 8
 $NO_2^* \rightarrow NO_2 + hv (\lambda \sim 1200 nm)$ Ecuación 9

Para la reducción de NO₂ a NO se utiliza molibdeno como catalizador.

$$2NO_2 + Mo \rightarrow 3NO + MoO_3$$
 Ecuación 10

El NO generado es analizado de acuerdo con las reacciones 8 y 9.

2.2.4. Analizador de SO₂

El equipo utilizado para la medición de dióxido de azufre emplea el principio de operación de fluorescencia ultravioleta (UV) basado en la emisión de luz de las moléculas de SO₂ excitadas por radiación UV al volver a su estado fundamental (Schwarz, et al., 1974).

El aire muestreado pasa por un filtro, para luego ingresar a una cámara donde será irradiado por luz UV en un rango de longitud de onda entre 200 – 220 nm (Matsumi, et al., 2005). Las moléculas de SO₂ excitadas emitirán energía con una longitud de onda entre 240 – 420 nm al volver a su estado fundamental.

$$SO_2 + hv_1 \rightarrow SO_2^*$$
Ecuación 11 $SO_2^* \rightarrow SO_2 + hv_2$ Ecuación 12

La intensidad de la radiación fluorescente es proporcional a la concentración de SO₂.

2.3. Actividades en terreno

El esquema general de la ubicación de las plataformas durante las actividades realizadas se presenta en la figura 8, donde las flechas muestran el traslado de las plataformas LoV-IoT, se indica con color gris la plataforma LoV-IoT junto con un recuadro azul donde se recuerdan los nombres de los sensores por plataforma, en verde los tubos pasivos instalados y en color blanco las estaciones de monitoreo utilizadas.

Todas las campañas son llevadas a cabo en Estaciones de Monitoreo de Calidad de Aire (desde ahora en adelante EMCA) pertenecientes al Ministerio del Medio Ambiente, puesto que para generar la ecuación de ajuste que convierta la señal cruda del sensor a unidades de concentración es necesario emplear información de referencia sobre las concentraciones de los gases.



Figura 8 Localización de plataformas durante la realización de las actividades en terreno.

Al término de cada campaña en terreno se analizó e interpretó los resultados obtenidos por los sensores y se compararon con los resultados entregados por los instrumentos presentes en la EMCA.

2.3.1. Selección de sitios de medición.

La selección de las áreas de estudio se definió considerando la tendencia de los niveles ambientales de gases objetivos y sus fuentes de emisión.

Se propuso evaluar el desempeño de los sensores de SO₂ en un área urbanaindustrial, en vista que estudios previos que utilizaron sensores electroquímicos han encontrado una pequeña o nula correlación con los datos de referencia en áreas de estudios urbanos con niveles ambientales de SO₂ extremadamente bajos (Jiao, et al., 2016; Lewis, et al., 2016). Considerando que en Chile los niveles de SO₂ en las áreas urbanas son relativamente bajos luego de la desulfuración del combustible (Agostini & Saavedra, 2009). Se seleccionó la Comuna de Quintero perteneciente a la Región de Valparaíso como sitio de posición de la plataforma LoV-IoT 1. El área se caracteriza por sus altos niveles de SO₂ emitidos principalmente por la fundición y refinería de cobre Codelco División Ventanas (62%) y la termoeléctrica AES Gener (30%) (D.S. 105/2018 MMA).

La evaluación de desempeño de los sensores de NO₂ en un área urbana caracterizada por la existencia de una excesiva motorización vehicular hizo interesante posicionar los sensores en la EMCA La Florida, ubicada muy cerca de la Autopista Vespucio (Rizzi & De La Maza, 2017). Por otra parte, la evaluación de desempeño en las Comunas de Quintero y Puchuncaví tuvo como objeto la evaluación del

comportamiento de los sensores en condiciones meteorológicas y niveles ambientales de especies atmosféricas diferentes a los presentes en la Cuenca de Santiago.

La evaluación de desempeño de los sensores de bajo costo de gases se realizó entre el 01 de junio y el 10 de octubre del 2019 en la Región Metropolitana y de Valparaíso. En la tabla 7, se indica los instrumentos utilizados, la ubicación espacial de las plataformas, el objetivo general, las fechas de inicio y término, y la duración de cada campaña.

	Campaña 1	Campaña 2	Campaña 3
Objetivo	Evaluación y comparación de funcionamiento LCS.	Evaluación de sensores en área urbana-industrial	Implementación de ajustes generados en campaña 2
Ubicación	EMCA La Florida.	EMCA Valle Alegre, Ventanas y Quintero.	EMCA Puchuncaví, La Greda y Centro Quintero.
Equipamiento técnico	 LCS Instrumentos presentes en EMCA 	 LCS Instrumentos presentes en EMCA Tubos Pasivos 	 LCS Instrumentos presentes en EMCA Tubos Pasivos
Fecha Inicio	01/07/2019	26/07/2019	10/09/2019
Fecha 25/07/2019 término		21/08/2019* 09/09/2019**	10/10/2019
Duración (días)	25	27* - 45**	35

Tabla 7 Resumen de campañas realizadas.

* Referido de periodo de medición de la plataforma LoV-IoT 1.

** Referido de periodo de medición de la plataforma LoV-IoT 2.

2.3.2. Campaña Estación de Monitoreo de Calidad de Aire La Florida

La evaluación del funcionamiento de las plataformas se llevó a cabo en la Estación de Monitoreo de Calidad de Aire La Florida ubicada en la Comuna de La Florida en la Región Metropolitana.

Esta actividad tuvo el propósito de:

- 1. Comprobar el funcionamiento continuo de las plataformas.
- Evaluar la variabilidad en la respuesta de los sensores de gases con respecto a las variables meteorológicas, temperatura y humedad relativa.
- Realizar una comparación mutua entre los sensores en igualdad de condiciones meteorológicas y físicas.
- Evaluar la tendencia y calidad del muestreo de los sensores de NO₂ al comparar las mediciones con los datos entregados por el analizador de NO₂ presente en la EMCA.



Figura 9 Plataformas LoV-loT ubicadas en EMCA La Florida.



Figura 10 A la izquierda, fotografía de Estación La Florida, se observan las plataformas ubicadas adyacentes a cabezales de los equipos de monitoreo oficial. A la derecha, mapa que indica ubicación de Estación de Monitoreo de Calidad del Aire La Florida

2.3.3. Campaña de monitoreo en las Comunas de Quintero y Puchuncaví

2.3.3.1. Diseño de campaña

En el diseño de la campaña de monitoreo se consideraron los siguientes criterios

para la elección de los sitios de medición.

- a. Dirección predominante y velocidad del viento.
- b. Tendencia anual de compuestos atmosféricos en interés.
- c. Identificación de fuentes emisoras que influyen el área de monitoreo.

El análisis detallado de la ubicación de las fuentes emisoras y las tendencias anuales de los compuestos atmosféricos en interés se encuentran en el Anexo 4. La caracterización del área se presenta a continuación. En las comunas de Quintero y Puchuncaví se encuentran actualmente once Estaciones de Monitoreo de Calidad de Aire, en estas se monitorean variables meteorológicas y/o niveles ambientales de partículas y gases.

El clima costero del área de estudio corresponde a templado cálido con precipitaciones concentradas en los meses de invierno y una estación seca prolongada de seis a ocho meses, comprendiendo las estaciones de primavera, verano y parte del otoño. Las oscilaciones térmicas diarias y estacionales están influenciadas por el dominio oceánico de la zona, dando lugar temperaturas moderadas.

La ubicación costera, cuenta con vientos predominantes del Oeste durante el día, en dirección "mar-continente", debido a que el aire caliente en contacto con la superficie continental asciende generando una zona de baja presión, y el aire frío situado en la superficie del mar forma una zona de alta presión, que por diferencia de densidad se desplaza hacía el continente ocupando el espacio que dejó el aire que ascendió. Los vientos Oeste-Este se desarrollan durante el día, reforzándose esta componente durante la tarde. Al terminar el día, la superficie continental pierde calor con una mayor velocidad que el mar, por lo que el desplazamiento es inverso, en dirección "continente-mar", predominando los vientos dirección Este durante la noche.



Figura 11 Mapa de red de monitoreo de Quintero – Puchuncaví. Altura de medición de viento 10 m.

El movimiento de las masas de aire está modulado por los efectos térmicos de dominio costero. En las estaciones Quintero, Centro Quintero, Sur y Loncura se observa una componente Sur predominante. Por otra parte, en las estaciones de la red costera de Puchuncaví (Ventanas, La Greda, Los Maitenes) hay una mayor frecuencia de los vientos Oeste-Este. En Valle Alegre y Puchuncaví se observa componentes Noreste y Suroeste, siendo la componente Sur más reforzada.

Se define como sitios de monitoreo para la segunda campaña las Estaciones de Monitoreo de Calidad del Aire Valle Alegre, Ventanas y Quintero. La decisión se basa en el movimiento de los vientos, la localización de las fuentes emisoras y en la oportunidad de monitorear en áreas directamente influenciadas por las fuentes de emisión y, por otra parte, se selecciona Valle Alegre por ser un área determinada para realizar mediciones de fondo (en inglés *background*) (Saarikoski, et al., 2019). La propuesta de diseño de red de monitoreo contempló la ubicación de las plataformas y tubos pasivos adyacentes a instrumentos presentes en EMCA.

2.3.3.2. Campaña Estaciones de Monitoreo de Calidad del Aire Quintero, Valle Alegre y Ventanas.

El despliegue de los sensores se realiza en las estaciones de Valle Alegre, Quintero y Ventanas.

Esta actividad tuvo los siguientes propósitos:

- Evaluar la variabilidad en la respuesta de los sensores de gases en un área costera urbana-industrial, la cual cuenta con condiciones atmosféricas que difieren a la Región Metropolitana en variaciones de temperatura y humedad, además de niveles y compuestos atmosféricos distintos.
- 2. Evaluar el funcionamiento de una red de sensor de NO₂.
- Evaluar la tendencia y calidad del muestreo de los sensores de SO₂ al comparar las mediciones con los datos entregados por el analizador de SO₂ presente en la EMCA Quintero.
- Comparar las mediciones promediadas de los sensores de NO₂ y SO₂ con tubos pasivos analizados en el laboratorio de referencia IVL.



Figura 12 Fotografías de Plataforma LoV-IoT 2A ubicada en Estación Valle Alegre, junto con tubo pasivo de NO2.



Figura 13 A la izquierda, fotografía de plataforma LoV-IoT 1 junto con 2 tubos pasivos de SO₂ y 2 de NO₂ en Estación Quintero. En esta estación se incorpora tubos pasivos blancos de cada gas en interés. A la derecha, fotografía de Plataforma LoV-IoT 1, tubos pasivos y cabezales de instrumentos oficiales de medición perteneciente a Estación Quintero.



Figura 14 Fotografías de Plataforma LoV-IoT 2B ubicada en Estación Ventanas, junto con tubo pasivo de NO₂.

2.3.3.3. Campaña Estaciones de Monitoreo de Calidad Centro Quintero, Puchuncaví y La Greda.

La presente campaña tuvo el propósito de evaluar el desempeño de las ecuaciones generadas para la conversión de la respuesta de los sensores en espacio y temporalidad distintas. Para satisfacer este requerimiento se relocalizan las plataformas LoV-loT ubicadas en las Estaciones de Monitoreo Puchuncaví, Centro Quintero y La Greda

El movimiento de las plataformas consideró en la reubicación condiciones espaciales y meteorológicas similares a las presentes en los sitios anteriores de monitoreo. En la figura 15 se esquematiza el movimiento de las plataformas.



Figura 15 Esquema que representa la reubicación de las plataformas LoV-IoT.



Figura 16 A la izquierda una fotografía de Plataforma LoV-IoT 1 y tubos pasivos de NO₂ y SO₂ en Estación Quintero. A la derecha una fotografía de Plataforma LoV-IoT 2A ubicada en la Estación Puchuncaví, junto con tubo pasivo de NO₂.



Figura 17 Fotografía de Plataforma LoV-IoT 2B, tubo pasivo y cabezales de instrumentos oficiales de medición perteneciente a La Greda.

2.4. Conversión de respuesta cruda de sensor a unidades de concentración.

La conversión de la respuesta cruda del sensor a unidades de concentración es un paso crítico y problemático para el uso de estos sensores electroquímicos. Existen estudios que han resaltado la falta de protocolos de calibración de los sensores gaseosos (Lewis, et al., 2016; Castell, et al., 2017).

El fabricante entrega una guía donde sugiere una corrección para la señal de salida del sensor (Anexo 5). Al utilizar la ecuación de corrección dada, se obtienen valores irreales de concentración, lo cual también es reportado por otros autores (Cross, et al., 2017; Mijling, et al., 2018). Como alternativa se propone la utilización de modelos múltiples generados mediante la localización de los sensores junto con instrumentos referenciales o equivalentes y la incorporación de las variables ambientales interferentes al modelo selecto (Malings, et al., 2019; Spinelle, et al., 2015; Munir, et al., 2019; Hagan, et al., 2018)

Entre los modelos propuestos por los autores se encuentran los modelos estadísticos como regresión lineal simple y multivariada (Castell, et al., 2017; Mijling, et al., 2018), modelos aditivos generalizados (Munir, et al., 2018) y modelos de aprendizaje automático (Spinelle, et al., 2015; Cross, et al., 2017; Hagan, et al., 2018; Malings, et al., 2019).

La revisión bibliográfica concluyó en la utilización del modelo de regresión lineal, debido a que es uno de los métodos más simples y comúnmente utilizado para conversión de la señal cruda del sensor, además tiene la capacidad de extrapolar valores, es decir, estimar más allá del intervalo de observación original, en contraste con los modelos de aprendizaje automáticos, los que no tienen esa capacidad (Hagan et al., 2018).

2.4.1. Modelo de regresión lineal

Un modelo de regresión lineal pretende explicar o predecir una variable respuesta continua a partir de una o más variables explicativas continuas, asumiendo que las variables están relacionadas linealmente. Se establecen relaciones entre una variable dependiente (y) y una o más variables independientes (x). El modelo es expresado como.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_{1j} + \beta_2 \cdot x_{2j} + \dots + \beta_k \cdot x_{kj} + \varepsilon_k$$
 Ecuación 13

Donde β_0 es la intersección con el eje y, x_{kj} representa las variables explicativas, β_{kj} es la pendiente, valor que representa cuanto varía la respuesta respecto a las variables explicativas y ε_k los residuos producto de perturbaciones aleatorias. La aplicación de un modelo de regresión lineal múltiple asume el cumplimiento de varios supuestos, nombrados a continuación (Crawley, 2013; Montgomery, et al., 2012).

- La relación lineal entre la variable respuesta o dependiente con las variables explicativas o también denominadas independientes.
- b. La independencia de las variables explicativas.
- c. Los errores deben ser independientes, constantes y tener una distribución normal.

Los métodos estadísticos utilizados para la verificación de los supuestos se detallan en el Anexo 6.

Conviene señalar que, para aplicar un modelo de regresión lineal, es determinante cumplir con los supuestos del modelo para así asegurar la robustez del modelo y la precisión de los intervalos de confianza de los coeficientes, referido a la estimación de un rango preciso en el que se encuentra con alta probabilidad el valor real (Osborne, 2013; Barker & Shaw, 2015). En caso de violar los supuestos, los mecanismos utilizados para corregir tal situación fueron la transformación de Box Cox y la limpieza de los datos atípicos, detallados en el Anexo 6.

2.4.2. Selección de variables integradas en el modelo de regresión múltiple.

En la ficha técnica de los sensores el fabricante muestra la dependencia de la respuesta del sensor a variaciones de temperatura y humedad, además de cuantificar el

porcentaje de sensibilidad del sensor a distintos gases presentes en la atmósfera (Anexo 4).

En la definición de las variables explicativas a integrar al modelo se consideran las razones físicas que modulan las interferencias y la posibilidad de localizar la plataforma en sitios no cercanos a estaciones de monitoreo.

La dependencia entre la temperatura y la corriente del sensor se basa en la solubilidad del gas en la solución electrolítica (3 – 7 M H₂SO₄). Al aumentar la temperatura la solubilidad del gas disminuye, disminuyendo así el transporte de masa al interior de la celda electroquímica, lo que se traduce en la disminución de la corriente, que es proporcional al voltaje (Hitchman, et al., 1997). Se opta por la utilización de la temperatura dada por el sensor al interior de la plataforma, debido a que representa de forma correcta las condiciones a las que está expuesto el cuerpo del sensor, donde ocurren las reacciones.

La influencia de la humedad relativa en la respuesta del sensor se explica por el efecto que tiene el vapor de agua al permear la membrana hidrófoba del sensor. Esto genera problemas a altas y bajas condiciones de humedad. En condiciones de alta humedad el agua se acumula y puede causar la fuga del electrolito y en condiciones de baja humedad se seca el interior del sensor, generando variaciones en las mediciones (Thongplang, 2018). El nivel de vapor de agua en contacto con la membrana del sensor crea esta interferencia, por eso se decide la utilización del porcentaje de humedad relativa ambiental.

Justificado en el análisis anterior, las variables explicativas que se integraron en los modelos son: (1) la salida en mV de la respuesta del electrodo de trabajo (WE), (2) la temperatura dada por el sensor al interior de la plataforma y (3) el porcentaje de humedad relativa ambiental, en este caso es dado por la estación de monitoreo. La forma que toman los modelos aplicados se representa en las ecuaciones 14 y 15.

$$NO_{2}\left[\frac{\mu g}{m^{3}}\right] = \beta_{NO2_WE} * NO2_WE + \beta_{T_{SENSOR}} * T + \beta_{RH_{AMB}} * RH + \beta_{0}$$
 Ecuación 14

$$SO_{2}\left[\frac{\mu g}{m^{3}}\right] = \beta_{SO2_WE} * SO2_WE + \beta_{T_{SENSOR}} * T + \beta_{RH_{AMB}} * RH + \beta_{0}$$
 Ecuación 15

Donde, SO2_WE y NO2_WE, representan la salida del electrodo de trabajo; T_{SENSOR} es la temperatura del sensor y RH_{AMB}, la humedad relativa ambiental.

2.5. Análisis de datos

El análisis de datos contempló la aplicación de un modelo de regresión lineal, análisis de correlación y de varianza, cálculos de métricas de evaluación del modelo aplicado y la representación gráfica de los resultados. Para lo anterior se utilizó el paquete básico del lenguaje de programación de R (R Core Team, 2018), su paquete "Openair" (Carslaw & Ropkins, 2019), el programa de análisis de datos IGOR Pro, el programa WRPLOT View[™] para la construcción de las rosas de viento y Google Earth.

2.5.1. Preparación de datos

La preparación de los datos previo al análisis consistió en promediar las mediciones de los sensores en valores por hora, con el objeto de comparar los valores con los entregados por las estaciones de monitoreo en igual resolución temporal.

Se eliminaron las tres primeras horas desde la conexión a energía del sensor, tiempo considerado de estabilización de respuesta del sensor. Luego, se seleccionó aleatoriamente el 70 % de los datos para utilizarlos como datos de entrenamiento del modelo, y el 30 % restante como datos de prueba.

Los datos de entrenamiento son utilizados para la construcción de los modelos de regresión múltiples. Los datos de prueba se utilizaron exclusivamente para evaluar el rendimiento de los modelos. Las métricas de evaluación empleadas se describen en las siguientes secciones.

2.5.2. Métricas de evaluación de rendimiento del modelo

2.5.2.1. Correlación de Kendall

El análisis de correlación es una metodología estadística descriptiva ampliamente utilizada para la determinación del nivel de asociación lineal entre las variables que son objeto de estudio.

El coeficiente de correlación por rangos de Kendal (tau), se utiliza cuando las variables en estudio tienen distribución no normal. El coeficiente mide la asociación ordinal entre dos variables cuantitativas, generando rangos absolutos de discrepancia.

El coeficiente de Kendall varía entre [-1, +1]. Si tau es cero no existe relación lineal, si tau es menor a 0 la relación es negativa y si es mayor es positiva (Noether, 1981).

2.5.2.2. Sesgo

El método para evaluar el sesgo de las mediciones tomó en cuenta el utilizado por la EPA, descrito por (Camalier, et al., 2007).

El porcentaje de diferencia entre el valor real dado por el instrumento de monitoreo regulatorio y el valor dado por el sensor se calcula de la siguiente forma.

$$d_i = \frac{Valor \ medido - Valor \ real}{Valor \ real} \cdot 100$$
 Ecuación 16

El sesgo se calcula de la siguiente manera.

$$|Bias| = AB + t_{0,95,n-1} \cdot AS$$
 Ecuación 17

Donde $t_{0,95,n-1}$ es el percentil 95 de la distribución t con n-1 grados de libertad, AB es el promedio de los valores absoluto de d_i y AS es la desviación estándar de los valores absolutos d_i.

$$AB = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} |di|$$
Ecuación 18
$$AS = \sqrt{\frac{n \cdot \sum_{i=1}^{n} |di|^2 - (\sum_{i=1}^{n} |di|)^2}{n(n-1)}}$$
Ecuación 19

En las ecuaciones 19 y 19 "n" es el número de datos.

El cálculo del sesgo de las mediciones permitió clasificar según uso los sensores de bajo costo, los requisitos según tipificación de uso se presentan en la tabla 2.

2.5.2.3. Error absoluto medio

El error absoluto medio, en sus siglas en inglés MAE, entrega información sobre la cercanía del valor predicho al resultado real, mediante el cálculo de la diferencia absoluta de estos valores promediada.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |valor \ medido - valor \ real|$$
 Ecuación 20

Donde "n" es el tamaño de muestra.

2.5.2.4. Raíz del error cuadrático medio

La raíz del error cuadrático medio, en sus siglas en inglés RMSE, consiste en la sumatoria de los errores cuadráticos. Informa sobre la magnitud del error y la precisión del modelo. Un valor de RMSE cero indica un ajuste perfecto entre el valor real y estimado.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (valor \ medido - valor \ real)^2}$$
 Ecuación 21

Donde "n" es el tamaño de muestra.

III. RESULTADOS

3.1. Procesamiento de datos previo a la aplicación del modelo

La aplicación del modelo conllevó a la formulación de una metodología de procesamiento de datos diferente a la presentada en la literatura (Spinelle, et al., 2015; Cross, et al., 2017; Munir, et al., 2018; Mijling, et al., 2018; Zimmerman, et al., 2018; Malings, et al., 2019). Dicha metodología se estableció con el objetivo de cumplir con los supuestos del modelo. Para ello, se definió la división de la base de datos crudos, según los parámetros físicos de temperatura y voltaje para los sensores de NO₂ y SO₂ respectivamente. El detalle del procesamiento previo a la aplicación del modelo se describe a continuación.

3.1.1. Análisis de datos para datos crudos de sensores NO2-B4

El procedimiento previo a la conversión de la respuesta de los sensores de NO₂, descrita a continuación, es aplicada en los datos obtenidos de las campañas llevadas en La Florida y en las Comunas de Quintero y Puchuncaví.

La figura 18 muestra la serie de tiempo de un período de 5 días de la respuesta cruda del sensor NO2-B4_13, la humedad relativa ambiental, la temperatura del sensor y los datos referenciales de concentración de NO₂ entregados por el SINCA.



Figura 18 Serie de tiempo del sensor NO2-B4_13, ubicado en EMCA La Florida. (A) Humedad relativa ambiental (verde); (B) salida bruta del sensor (azul), medición de referencia (rojo) y temperatura del sensor (rosa sólido).

La respuesta cruda del sensor no muestra una tendencia similar a los datos de referencia. A temperaturas bajas (T < 10 °C) es posible notar una tendencia más aproximada al valor referencial. Sin embargo, a temperaturas mayores a 15 °C el sensor tiende a subestimar la concentración de NO₂. Por lo tanto, se hace necesario evaluar en profundidad la relación entre la temperatura y la respuesta del sensor. Para ello se procedió a construir gráficos de dispersión donde fue posible identificar el comportamiento de la respuesta del sensor según rango de temperatura.

En la figura 19a se construye un gráfico de dispersión que relaciona la respuesta cruda del sensor respecto de los datos referenciales de NO₂. Se incluye en la representación como tercera variable la temperatura, integrada mediante la asignación de una escala de colores. A simple vista es posible notar la segmentación del comportamiento de la respuesta del sensor en función de la temperatura. Al definir la agrupación de tres secciones de temperatura, a partir de la distribución por cuartil fue posible identificar tres comportamientos representados en la figura 19b.



Figura 19 (A) Gráfico de dispersión de la respuesta cruda del sensor NO2-B4_13, la concentración de referencia y en escala de colores la temperatura; (B) Gráfico de dispersión donde se representan las tres secciones de temperatura definidas, sección de temperatura bajas (rojo), medias (azul) y altas (verde).

Considerando la coloración del gráfico de la figura 19b, se clasifican tres secciones. La sección A (rojo), reúne los datos del extremo inferior del rango total de temperatura del sensor pertenecientes al primer cuartil. La sección B (azul), las temperaturas intermedias mayores al valor límite del primer cuartil y menores al valor límite del tercero. La sección C (verde), reúne el extremo superior de temperatura, definido como las temperaturas mayores o iguales al tercer cuartil.

La metodología explicada se ejemplifica con el sensor de temperatura presente en la plataforma LoV – IoT 2A. En la tabla 8 se presenta la distribución por cuartil de la temperatura, para la definición de las secciones se aproximan los valores, presentados en la tabla 9.
Tabla 8 Resumen de distribución por cuartil temperatura del sensor presente en
plataforma LoV-IoT 2A.

Cuartil	1	2	3
Temperatura (°C)	4,18	7,52	14,42

Tabla 9 Rangos de temperatura seleccionado para el ajuste de mediciones de sensorNO2-B4.

Sección	Intervalo de temperatura
А	T ≤ 4
В	4 < T < 14
С	T ≤ 14

3.1.2. Análisis de datos para datos crudos de sensores SO2-B4

La conversión de la respuesta del sensor se realizó exclusivamente con los datos generados en la segunda y tercera Campaña llevada a cabo en la ciudad de Quintero. En el área de estudio las emisiones de altas concentraciones de SO₂ son específicas y de corta duración, lo cual generó problemas en la construcción de los modelos, ya que, los valores de altas concentraciones eran considerados datos atípicos por el modelo de regresión lineal. La limpieza de estos valores descarta información relevante a la modelación. Debido a esto se configura una segmentación por voltaje, lo cual se respalda en que la relación entre la salida del sensor a concentraciones ambientales elevadas de SO₂ es aproximadamente 1:1, y que en bajas concentraciones ambientales la señal se aleja del comportamiento referencial (ver figura 20).



Figura 20 Series de tiempo de promedios horarios de salidas de sensores sin procesar (mV) y monitor de SO₂ Teledyne T100.

El comportamiento de la respuesta cruda de cada sensor según el intervalo de voltaje definido se presenta mediante las siguientes gráficas de dispersión mostradas en la figura 21.



Figura 21 Gráfico de dispersión entre la respuesta de sensores SO2-B4 y concentración de referencia por tramo de voltaje definidos. Las gráficas (A-C) corresponden al sensor SO2-B4 61 y (D-F) al sensor SO2-B4 62.

En estas figuras no se observa una tendencia clara asociada a variaciones en la temperatura, y se confirma el deterioro de la señal a bajos niveles de voltaje y concentración.

La segmentación se realiza considerando los cuartiles de la señal en voltaje dada por electrodo de trabajo. Para el sensor SO2-B4_61 se definieron los siguientes intervalos (ver tabla 10).

Sección	Intervalo de voltaje
A	WE ≤ 338
В	338 < WE < 346
С	T ≤ 346

Tabla 10 Rangos de voltaje seleccionado para la división de base de datos, correspondiente a la señal del electrodo de trabajo (WE) del sensor SO2-B4_61.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos luego de realizar las tres campañas de monitoreo propuestas. Los prototipos de plataformas durante las tres campañas de monitoreo no son modificados. Se aplicaron los modelos utilizando las metodologías explicadas anteriormente.

Tener conocimiento sobre la exactitud de los instrumentos presentes en las EMCA es determinante en el proceso de obtención del ajuste, en vista que, dichas mediciones son incorporadas al modelo. Por ello, se realiza un análisis de las calibraciones de los instrumentos presentes en las EMCA utilizadas. Las calibraciones deben cumplir con el D.S. 61/08 MINSAL. La información se entrega en el Anexo 7.

3.2. Campaña 1: Estación de Monitoreo La Florida

La campaña de monitoreo en la EMCA La Florida se realizó exitosamente, es decir, la comunicación continua vía internet de las plataformas permitió la obtención de datos en tiempo real sin interrupción. Sin embargo, por problemas de alimentación eléctrica, la plataforma LoV-IoT 1 inició las mediciones dos días después que las plataformas LoV-IoT 2.

El proceso de evaluación de las plataformas consistió en el análisis del funcionamiento del controlador, sensores y la examinación de la calidad de muestreo, eficiencia y tendencia al comparar con instrumentos presentes en la estación de monitoreo oficial.

El controlador es el corazón de la parte electrónica de la plataforma, es quien está encargado de la comunicación de la plataforma, la alimentación y de la recepción de datos generados por los sensores. Durante el proceso de muestreo en EMCA La Florida, no hubo dificultad en la alimentación energética de la plataforma, en la comunicación 3G y en el envío de datos, el cual se llevó a cabo de forma continua, sin interrupción alguna.

La presente campaña se limitó a la comparación de la respuesta cruda de los sensores de SO₂. Mientras que, la evaluación de los sensores NO2-B4 consideró la comparación mutua entre la respuesta cruda y la corregida por el modelo.

3.2.1. Variación de la respuesta de los sensores con respecto a las variables de temperatura y humedad relativa.

Las variaciones de los sensores de humedad relativa y temperatura integrados al interior de las plataformas con relación a las variaciones de temperatura y humedad relativa ambiental se muestran en el Anexo 8.

En la figura 22, se muestra la serie de tiempo de un periodo de 4 días de la temperatura del sensor, la humedad relativa ambiental, la concentración de referencia de SO₂ y las respuestas de los sensores SO2-B4 61 y SO2-B4 62.



Figura 22 Variación de respuesta de sensores de SO₂ respecto la temperatura y la humedad. (A) porcentaje de humedad relativa (línea morada), (B - C) respuesta cruda del sensor (líneas verde y azul), concentración de referencia (línea naranja) y temperatura del sensor (línea sólida rosada).

En la figura 22, es posible observar que a valores de humedad ambiental sobre el 60 % la respuesta del sensor tiende a sobreestimar la concentración de SO₂. La variación de la respuesta de los sensores de NO2-B4 respecto a las condiciones ambientales se menciona en la sección 3.1.1. Sin embargo, aprovechando las salidas de la plataforma LoV-IoT 2, se procede a comparar la respuesta del electrodo de trabajo, auxiliar y la diferencia entre los electrodos pertenecientes al sensor NO2-B4 29, respecto a la concentración de referencia. Lo anterior se representa en la figura 23 junto con la variación temporal de la temperatura del sensor.



Figura 23 Serie de tiempo de un periodo de 4 días de las respuestas de los electrodos de trabajo, auxiliar y su diferencia. (A) Respuesta de electrodo de trabajo y auxiliar, (B) Respuesta de electrodo de trabajo junto concentración NO₂ y (C) Diferencia entre electrodos junto concentración NO₂.

En la figura 23 es posible observar que el comportamiento de los electrodos de trabajo y auxiliar está desfasado respecto a las alzas de temperatura, lo cual sugiere una corrección al realizar la diferencia entre las señales. Sin embargo, al realizar la resta entre las señales de los electrodos, no se observa una corrección de la señal, lo que indica que el electrodo auxiliar no compensa la fuerte dependencia del sensor a la temperatura (ver figura 23c).

3.2.2. Comparación entre sensores

La comparación entre sensores consistió en la evaluación del comportamiento de los sensores a través de métricas cuantitativas y cualitativas. El diagnóstico del comportamiento se realizó por tipo de sensor electroquímico, tomando en cuenta los objetivos de la campaña según el gas objetivo.

3.2.2.1. Sensores NO2-B4

Se utilizó la prueba de correlación de Kendall para determinar el grado de asociación entre las variables y definir si la relación entre las mediciones crudas de los sensores (en unidades de mV) son positivas o negativas. En la figura 24, se representa gráficamente, la relación lineal entre los sensores de NO2-B4 y, mediante un histograma, la distribución de las mediciones de los sensores. Además, se indica el coeficiente de correlación y su respectivo nivel de significancia representados en asteriscos (*, **, *** referido al 10%, 5 % y 1 % respectivamente).



Respuesta del sensor en (mV) Figura 24 Gráfico de correlación de sensores NO2-B4.

Las relaciones lineales entre los sensores son positivas y significativas. Según la escala de interpretación del coeficiente de correlación (tau) el grado de asociación de las correlaciones varía entre moderadas ($0,6 < R^2 < 0,8$) y fuertes ($R^2 > 0,8$) (Martínez, et al., 2009; Akoglu, 2018).

Se realizó una segunda métrica de evaluación cuantitativa basada en la evaluación del intercepto, pendiente y R², calculados al relacionar linealmente la respuesta del sensor con la concentración de referencia de NO₂, mediante la aplicación de un modelo de regresión lineal simple. Las métricas obtenidas para cada sensor se presentan en la tabla 11.

Sensor	Intercepto [mV]	Pendiente $\left[\frac{mV}{ug \cdot m^{-3}}\right]$	R ²
NO2-B4 01	- 187,61	0,95	0,12
NO2-B4 53	- 147,11	0,73	0,07
NO2-B4 13	- 416,75	2,15	0,34
NO2-B4 29	- 474,85	2,29	0,36

Tabla 11 Métricas de rendimiento para la salida del sensor cruda en función a los datosde referencia

Por último, se evaluó la tendencia de las respuestas crudas de los sensores ilustradas mediante series temporales de un mismo periodo de tiempo, en la figura 25.



Figura 25 Series temporales en promedios horarios de las respuestas crudas de los sensores NO2-B4.

3.2.2.2. Sensores SO2-B4

El análisis de correlación para los sensores de SO₂ se presenta en la figura 26, se emplea la misma gráfica e interpretación utilizada en el caso de los sensores de NO₂ para su representación.



La relación lineal entre los sensores de SO₂ es positiva, significativa y fuerte.

Al igual que para los sensores NO2-B4 se comparó la tendencia entre los sensores de SO2-B4, ver la figura 27.



Figura 27 Series temporales en promedios horarios de las respuestas crudas de los sensores SO2-B4.

3.2.3. Comparación entre sensores NO2-B4 y Analizador NO_x - NO – NO₂.

En la tabla 12, se presentan los rangos de temperaturas seleccionados para la construcción de los modelos según el sensor, los coeficientes por variable, el intercepto y el R^2 de cada modelo. Además, se indica adyacente a cada valor de coeficiente su respectivo nivel de significancia representado en asteriscos, el cual es definido por el p-valor (***, **, *, (.) y () referido a 0; 0,001; 0,01; 0,05 y 0,1 respectivamente).

Los modelos construidos cumplen con los supuestos que asume el modelo de regresión nombrados en la sección 2.4.1, el detalle de sus correspondientes estadísticos de prueba se encuentra en el Anexo 9.

	Modelo	Sección T	Intercepto $[ug \cdot m^{-3}]$	$egin{aligned} η_{NO2_we} \ & [rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	$egin{aligned} eta_{T_sensor} \ & \left[rac{\circ C}{ug \cdot m^{-3}} ight] \end{aligned}$	$eta_{RH_{AMB}} \ [rac{\%}{ug\cdot m^{-3}}]$	R ²
01	А	T ≤ 6	-687,43***	3,07***	0,54***	-0,14***	0,89
)2-B4	В	6 < T < 16	-636,89***	2,84***	1,05***	-0,15***	0,87
N	С	T ≥ 16	-628,10***	2,75***	1,98***	-0,14*	0,70
53	А	T ≤ 6	-778,06***	3,24***	0,62**	-0,20***	0,87
)2-B4	В	6 < T < 16	-749,43***	3,11***	1,07***	-0,16***	0,89
N	С	T ≥ 16	-889,87***	3,59***	2,53***	-0,18***	0,85
13	А	T ≤ 4	-763,39***	3,85***	-0,22**	-0,15***	0,92
)2-B4	В	4 < T < 14	-666,35***	3,40***	-0,15***	-0,21(.)	0,88
N	С	T ≥ 14	-609,31***	2,97***	1,84***	-0,04()	0,71
29	A	T ≤ 4	-847,35***	3,99***	-0,44**	-0,15***	0,93
)2-B4	В	4 < T < 14	-809,05***	3,80***	0,20**	-0,13***	0,89
N	С	T ≥ 14	645,73***	3,02***	1,46***	-0,17*	0,71

Tabla 12 Modelos según sección de temperatura, junto con intercepto, coeficientes por
variable y R² de cada sensor NO2-B4.

La división entre datos de entrenamiento y de prueba se realizó para cada platarorma de forma separada. En la figura 28, se presentan las gráficas de correlación entre los datos crudos (mV), los datos modelados de entrenamiento y prueba (μ g·m⁻³) en función de los datos referenciales de NO₂ (μ g·m⁻³).



Figura 28 Gráficos de correlación para los 4 sensores NO2-B4 localizados en la EMCA La Florida en función de las concentraciones de referencia. (A-D) respuesta cruda de los sensores, (E-H) concentraciones modeladas para los datos de entrenamiento, (I-L) concentraciones modeladas para los datos de prueba. En escala de colores se representa la temperatura.

Las series de tiempo de las concentraciones horarias dadas por los sensores NO2-B4 y el analizador de NO₂ se presentan en la figura 29.



Figura 29 Series de tiempo de promedios de 60 minutos de las concentraciones modeladas y las informadas por la EMCA La Florida.

En la tabla 13, se muestra las métricas de evaluación aplicadas exclusivamente a los datos de prueba. Se incluye la resolución temporal, el coeficiente de determinación, la raíz del error cuadrático medio (RMSE), el error absoluto medio (MAE) y el porcentaje de sesgo de las salidas de los modelos de regresión lineal construidos para cada sensor.

Sensor	Resolución Temporal [min]	R ²	RMSE [µg/m³]	MAE [µg/m³]	% Sesgo
NO2 B4_01	60	0,84	5,10	3,85	13,25
NO2 B4_53	60	0,80	5,79	4,07	13,06
NO2 B4_13	60	0,81	5,66	4,27	13,05
NO2 B4_29	60	0,86	4,50	3,53	11,44

Tabla 13 Métricas de evaluación de rendimiento de las salidas del modelo para los sensores NO2-B4, resultantes de la comparación con las mediciones de referencia.

3.3. Campaña 2: Estaciones de Monitoreo Quinteros, Valle Alegre y Ventanas

El procesamiento de la respuesta de los sensores en la presente campaña tuvo ciertas consideraciones que la diferencian de la Campaña en la Estación La Florida.

Debido a la presencia de eventos específicos de concentraciones ambientales de NO_2 y SO_2 sobre la media, la transformación de la variable respuesta fue necesaria. En consecuencia, se agrega a las tablas resúmenes de cada modelo el coeficiente de transformación Box-Cox lambda (λ).

Por otra parte, la ausencia de instrumentación que mida la humedad relativa en cada estación de monitoreo donde se instalaron las plataformas, conllevó a la utilización de la información proporcionada por la Estación Meteorológica Principal perteneciente a Codelco División Ventanas. Se emplea la información de humedad relativa ambiental proporcionada a 10 m de altura.

La última consideración involucra a los sensores NO2-B4 13 y NO2-B4 29. El puerto de visualización de datos de estos sensores permite la recopilación de información correspondiente al electrodo de trabajo y auxiliar. Hasta el momento los modelos solo se construyen con la respuesta del electrodo de trabajo. Sin embargo, fue preciso incorporar los datos generados por el electrodo auxiliar para la construcción de los modelos en Valle Alegre y Ventanas, debido a la disminución en el grado de asociación entre la respuesta cruda del sensor y las mediciones de referencia ($R^2 < 0,1$). El deterioro de la respuesta del sensor se justifica en la presencia de compuestos gaseosos interferentes en el área industrial; debido a que las condiciones de temperatura y humedad relativa son menos extremas que en la Cuenca de Santiago, se descarta un

impacto adicional al comprendido en la señal. El puerto de visualización de datos de la Plataforma LoV-IoT 1, no entrega información acerca la salida del electrodo auxiliar, por lo tanto, no fue posible incorporar esta variable a los modelos de los sensores pertenecientes a esta plataforma.

3.3.1. Estación Quintero

En la estación Quintero se localiza la plataforma LoV-IoT 1, la cual contiene 2 sensores de NO₂ (NO2-B4 01 y NO2-B4 53) y 2 sensores de SO₂ (SO2-B4 61 y SO2-B4 62). El rendimiento de cada sensor será evaluado de manera individual y según tipo.

3.3.1.1. Sensores SO2-B4

En la siguiente explicación se hablará de concentración de referencia al mencionar los datos generados por el instrumento de monitoreo regulatorio, el cual usa una metodología equivalente para la realización de sus mediciones. Concentración referencial indica que es el valor real ambiental.

La evaluación del rendimiento de los sensores de SO₂ y la comparación de su comportamiento en contraste con datos de referencia se revisa a continuación en profundidad. En la figura 30, se presentan las relaciones lineales de las respuestas crudas de los sensores con la concentración de SO₂ referencial.



Figura 30 Gráficos de correlación entre respuesta cruda de sensores SO2-B4 y analizador Teledyne T100 en la Estación Quintero.

Los modelos construidos por intervalo de voltaje para cada sensor se exponen en la tabla 14, donde se muestra los coeficientes, el intercepto y coeficiente de transformación lambda de cada ecuación. Los modelos construidos cumplen con las condiciones asumidas, para más información revisar Anexo 9. Se indica adyacente a cada valor de coeficiente su respectivo nivel de significancia representado en asteriscos, el cual es definido por el p-valor (***, **, *, (.) y () referido a 0; 0,001; 0,01; 0,05 y 0,1 respectivamente).

	Modelo	Sección V	Intercepto $[ug \cdot m^{-3}]$	$egin{aligned} eta_{SO2_we} \ [rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	$egin{aligned} oldsymbol{eta}_{T_sensor} \ [rac{\circ \mathbb{C}}{ug \cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	$egin{aligned} eta_{RH_{AMB}} \ [rac{\%}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	λ	R ²
61	А	V ≤ 338	3,08***	-0,008**	-2∙e ⁻³ **	-4·e ⁻⁴ (.)	-0,5	0,17
)2-B4	В	338 < V < 346	8,56***	-0,02***	2∙e ⁻³ ***	1·e⁻⁴()	-0,13	0,76
SO	С	V ≥ 346	-3133,8***	9,33***	-1,78***	-0,24*	1	0,97
62	A	T ≤ 314	3,61***	-0,01**	-7·e ⁻⁴ (.)	-6·e ⁻⁴ *	-0,7	0,15
)2-B4	В	314 < T < 320	12,70***	-0,03***	6∙e ^{-3***}	6·e⁻⁴(.)	-0,21	0,70
SC	С	T ≥ 320	- 2745,2***	8,92***	-2,97***	-0,413	1	0,97

Tabla 14 Modelos según sección de voltaje, junto con intercepto, coeficientes por
variable, lambda y R² de cada sensor SO2-B4.

En la figura 31, se presentan las series de tiempo construidas con las salidas de los modelos aplicados en los datos de prueba y la concentración de SO₂ referencial. Se indica con una línea horizontal de color negro el valor 350 μ g·m⁻³, correspondiente a la norma horario de SO₂ establecida en la Norma Primaria de Calidad de Aire para Dióxido de Azufre (D.S. 104/2018 MMA).



Figura 31 Series temporales de salidas de modelos para sensores SO2-B4 61 y SO2-B4 62 en μg·m⁻³, junto con concentración dada por analizador de SO₂ Teledyne T100. Se indica con una línea horizontal el valor de norma horaria de SO₂.

En la figura 32, se muestran dos gráficos de dispersión construidos con la fracción de datos correspondiente a los de prueba del sensor SO2-B4 61. En el cuadro superior se expone el porcentaje de error relativo en función de las concentraciones de referencia dada por el analizador de SO₂. En el cuadro inferior presenta la relación lineal entre las concentraciones modeladas y las concentraciones de referencia.



Figura 32 (A) Gráfico del error relativo (%) en función de la concentración de referencia SO₂ (μg·m⁻³), (B) Gráfica de relación lineal entre las concentraciones modeladas y las de referencia. Los gráficos muestran solo los datos de pruebas.

Los datos corregidos por el modelo muestran una variabilidad mayor a concentraciones menores a 10 μ g·m⁻³, respecto al porcentaje de error. El error disminuye a medidas que aumenta la concentración ambiental de SO₂.

Por último, las métricas de evaluación aplicadas exclusivamente a los datos de prueba se presentan en la tabla 15.

Sensor	Resolución Temporal [min]	Números datos R ²		eros cos R ² RMSE MAE [µg/m³] [µg/m³		% Sesgo
SO2 B4_61	60	184	0,99	14,13	6,43	28,4
SO2 B4_62	60	184	0,98	17,08	7,06	28,7

Tabla 15 Métricas de evaluación de rendimiento de las salidas del modelo para los sensores SO2-B4, resultantes de la comparación con las mediciones de referencia.

3.3.1.2. Sensores NO2-B4

En la tabla 16, se presentan los rangos de temperaturas seleccionados para la construcción de los modelos, el intercepto, los coeficientes por variable, los coeficientes de determinación y de transformación lambda para ambos sensores. Se indica adyacente a cada valor de coeficiente su respectivo nivel de significancia representado en asteriscos, el cual es definido por el p-valor (***, **, *, (.) y () referido a 0; 0,001; 0,01; 0,05 y 0,1 respectivamente).

Tabla 16 Coeficientes del modelo por rango de temperatura para los sensores NO2-B4_01 y NO2-B4_53 ubicados en Quintero.

	Modelo	Sección T	Intercepto $[ug \cdot m^{-3}]$	$eta_{NO2_we} \ [rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}]$	$eta_{T_sensor} \ [rac{\circ C}{ug \cdot m^{-3}}]$	$eta_{RH_{AMB}} \ [rac{\%}{ug\cdot m^{-3}}]$	λ	R ²
01	A	T ≤ 11	-146,6***	0,651***	0,145***	0,008()	0,49	0,85
)2-B4	В	11 < T < 16,5	-7,744***	0,039***	-0,015***	0,0012***	0,1	0,78
NO	С	T ≥ 16,5	0,07*	0,0023*	-0,020***	-7e ⁻⁴ (.)	-0,8	0,67
53	А	T ≤ 11	-137,1***	-0,561***	0,101***	0,02()	-0,39	0,73
2-B4	В	11 < T < 16,5	8,93***	-0,034***	-7,6e ⁻³ (.)	-2,7e ^{-3***}	-0,33	0,59
NC	С	T ≥ 16,5	-2,93*	1,5e ⁻² *	-1,20e ^{-2***}	-2,7e ⁻³ (.)	-0,41	0,62

Los gráficos de dispersión correspondientes a la correlación entre los datos crudos, los datos modelados de entrenamiento y prueba se muestran en las figuras 33 y 34.



Figura 33 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 01 en EMCA Quintero en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos de prueba. En escala de color se representa la temperatura.



Figura 34 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 53 en EMCA Quintero en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos de prueba. En escala de color se representa la temperatura.

En la figura 35, se presenta la serie de tiempo para ambos datos de pruebas corregidos junto con las concentraciones dadas por el instrumento de referencia para un periodo de tiempo de 8 días.



Figura 35 Serie de tiempo de concentraciones dadas por los sensores NO2-B4 01, NO2-B4 53 y el analizador NO_x-NO-NO₂ para un periodo de 8 días.

Las métricas de evaluación de rendimiento de las salidas de los modelos se sintetizan en la tabla 19.

3.3.2. Estación Valle Alegre

El sensor ubicado en Valle Alegre forma parte de la plataforma LoV-IoT 2A denominado NO2-B4 13.

Los coeficientes por variables, de transformación y de determinación, junto con el intercepto por modelo se muestran en la tabla 17. Se incorpora la variable del electrodo auxiliar identificada como NO2_AE.

Se indica adyacente a cada valor de coeficiente su respectivo nivel de significancia representado en asteriscos, definido por el p-valor (***, **, *, (.) y () referido a 0; 0,001; 0,01; 0,05 y 0,1 respectivamente).

Tabla 17 Coeficientes del modelo por rango de temperatura para el sensor NO2-B4_13ubicado en Valle Alegre.

Modelo	Sección T	Intercepto $[ug \cdot m^{-3}]$	$egin{aligned} η_{NO2_we}\ &[rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	$egin{array}{l} eta_{NO2_ae} \ [rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}] \end{array}$	$eta_{T_sensor} \ [rac{\circ C}{ug \cdot m^{-3}}]$	$egin{aligned} η_{RH_{AMB}}\ &[rac{\%}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	λ	R ²
А	T ≤ 10	-0,620***	0,028***	0,002***	-0,020***	1,9e ⁻⁴ ()	0,1	0,76
В	10 < T < 18,5	-19,08***	0,164***	0,069***	-0,073***	0,010***	0,3	0,73
С	T ≥ 18,5	-26,99***	0,106***	0,110***	0,024***	1,2e ⁻³ ()	0,27	0,68

En la figura 36, se presentan las gráficas de dispersión de los datos crudos, los datos modelados de entrenamiento y prueba. En la figura 37, se presenta la serie de tiempo de los datos corregidos del sensor y el instrumento de referencia para un periodo de 11 días.



Figura 36 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 13 en EMCA Valle Alegre en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos de prueba. En escala de color se representa la temperatura.





Las métricas de evaluación de rendimiento de las salidas de los modelos se sintetizan en la tabla 19, junto con las de los otros 3 sensores evaluados.

3.3.3. Estación Ventanas

El sensor ubicado en la Estación de Monitoreo de Calidad de Aire Ventanas pertenece a la plataforma LoV-IoT 2B y es denominado NO2-B4 29.

La información de cada modelo construido se presenta en la tabla 18. Se incorpora la variable del electrodo auxiliar identificada como NO2_AE. Se indica adyacente a cada valor de coeficiente su respectivo nivel de significancia representado en asteriscos, definido por el p-valor (***, **, *, (.) y () referido a 0; 0,001; 0,01; 0,05 y 0,1 respectivamente).

Tabla 18 Coeficientes del modelo por rango de temperatura para el sensor NO2-B4_29ubicado en Ventanas.

Modelo	Sección T	Intercepto $[ug \cdot m^{-3}]$	$egin{aligned} eta_{NO2_we} \ [rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	$egin{aligned} η_{NO2_ae}\ &[rac{mV}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	$eta_{T_sensor} \ [rac{\circ C}{ug \cdot m^{-3}}]$	$egin{aligned} & eta_{RH_{AMB}} \ & [rac{\%}{ug\cdot m^{-3}}] \end{aligned}$	λ	R ²
А	T ≤ 9	-29,87(.)	1,39***	-1,22(.)	0,032***	-4,2·e⁻³(.)	0,73	0,85
В	9 < T < 14	-62,37***	0,36***	-0,05*	-0,048***	-0,014*	0,47	0,76
С	T ≥ 14	-30,12***	0,10***	0,040***	0,106***	-0,007**	0,3	0,62

Las gráficas de dispersión de los datos crudos, los datos modelados de entrenamiento y prueba, y la serie de tiempo se presentan en las figuras 38 y 39.



Figura 38 Gráficos de dispersión para sensor NO2-B4 29 en EMCA Ventanas en función de las concentraciones de referencia. (A) respuesta cruda del sensor, (B) concentración corregida por el modelo para datos de entrenamiento y (C) concentración corregida por el modelo para datos de prueba. En escala de color se representa la temperatura.



Figura 39 Serie de tiempo de un periodo de 10 días de las concentraciones dadas por sensor NO2-B4 y analizador NO_x-NO-NO₂.

3.3.4. Métricas de evaluación sensores de sensores ubicados en Quintero, Valle Alegre y Ventanas.

En la tabla 19 se resume las métricas de evaluación de desempeño para los sensores NO2-B4 ubicados en las distintas EMCA.

Tabla 19 Métricas de evaluación de rendimiento de las salidas del modelo para los sensores NO2-B4, resultantes de la comparación con las mediciones de referencia.

Sensor	Resolución Temporal [min]	R ²	RMSE [µg/m³]	MAE [µg/m³]	% Sesgo
B4 01 Quintero	60	0,63	9,602	6,360	34,8
B4 53 Quintero	60	0,39	12,19	8,41	48,9
B4 13 Valle Alegre	60	0,69	2,251	1,495	37,2
B4 29 D Ventanas	60	0,63	2,621	2,023	32,1

3.3.5. Comparación de rendimiento de sensores con muestreo pasivo.

Las plataformas LoV-IoT son localizadas junto a instrumentos de monitoreo regulatorio y muestreadores pasivos. La exposición de los tubos pasivos se llevó a cabo entre el 26 de julio al 21 de agosto del 2019. El tiempo de exposición fue de 26 días.

La comparación se realiza empleando los promedios aritméticos correspondiente al tiempo de exposición de los tubos pasivos. Se tomó el valor de concentración dado por el instrumento de monitoreo regulatorio como referencia para realizar una razón aritmética con los resultados del muestreo pasivo y los sensores de bajo costo. Las razones se presentan mediante un gráfico de barra en las figuras 40 y 41 para los sensores de NO₂ y SO₂ respectivamente. Con una línea azul se muestra el valor de referencia 1.



Figura 40 Gráfico de barras donde se muestran las razones de los resultados de tubos pasivos y sensores NO2-B4 divididos por la concentración de referencia. Se indica con una línea de color azul el valor 1.



Figura 41 Gráfico de barras donde se muestran las razones de los resultados de tubos pasivos y sensores SO2-B4 divididos por la concentración de referencia. Se indica con una línea de color azul el valor 1.

Los resultados de los blancos localizados en la Estación de Monitoreo de Calidad

de Aire Quintero se entregan en la tabla 20.

 Tabla 20 Resultados de análisis de blanco instalados en terreno.

	Valor		
	[µg·m⁻³]		
Blanco NO ₂	0,3		
Blanco SO ₂	< 0,1		

3.4. Campaña 3: Traslado de sensores a Estaciones de Monitoreo Centro Quintero, La Greda y Puchuncaví.

La plataforma LoV-IoT 1 contiene dos sensores de NO₂ y dos de SO₂. Con la intensión de independizar los sensores y poder abarcar una resolución espacial mayor, es que se realizan pruebas con una plataforma electrónica construida en el Centro Mario Molina.

Dichas pruebas dañaron al sensor NO2-B4 53, producto del ingreso de ruido electrónico al conectar el sensor a la nueva plataforma. El ruido ingresó en la placa electrónica del sensor, lo que significó que la señal se mantuviera sobre los 500 mV, considerando que el sensor solía medir bajo los 225 mV. Se espero a que la respuesta del sensor se estableciera nuevamente, lo que no ocurrió hasta después del periodo de monitoreo correspondiente a la Campaña 3. Y por esta razón no se utilizó este instrumento, en esta campaña.

3.4.1. Aplicación de ajustes generados en Campaña 2

El objetivo de esta campaña fue evaluar el nivel de ajuste de las ecuaciones utilizadas en la campaña anterior al emplearlas sobre datos generados en un espaciotemporal diferente.

El resumen del traslado de las plataformas se entrega en la tabla 21.

Plataforma	Sensor	EMCA anterior, campaña 2	EMCA en presente campaña
LoV – loT 1	NO2-B4 01		
	SO2-B4 61 Quintero		Centro Quintero
	SO2-B4 62		
LoV – IoT 2A	NO2-B3 13	Valle Alegre	Puchuncaví
LoV – IoT 2B	NO2-B4 29	Ventanas	La Greda

Tabla 21 Resumen de traslado de plataformas.

Las respuestas crudas de los sensores convertidas son graficadas en series de tiempos, donde se les compara con los datos generados por los instrumentos de monitoreo regulatorio de NO₂ y SO₂ en las figuras 42 y 43 respectivamente.



Figura 42 Series de tiempo de concentraciones horarias de un periodo de 9 días, informadas por sensores NO2-B4 ubicados en las estaciones Centro Quintero (A), Puchuncaví (B) y La Greda (C).



Figura 43 Series de tiempo de concentración horaria informadas por sensores SO4-B4 62 (A) y SO2-B4 61 (B) ubicados en EMCA Centro Quintero en comparación a las mediciones referenciales.

Las métricas de evaluación aplicadas a la totalidad de los datos generados durante un mes de medición en las Estaciones de Monitoreo de Calidad del Aire Centro Quintero, Puchuncaví y La Greda, se presenta en la tabla 22.

Sensor	Resolución Temporal [min]	R ²	RMSE [µg/m³]	MAE [µg/m³]
NO2 B4_29	60	0,29	3,54	2,71
NO2 B4_13	60	0,14	4,23	3,19
NO2 B4_01	60	0,03	39,57	14,86
SO2 B4_61	60	0,85	12,29	6,22
SO2 B4_62	60	0,80	16,62	9,55

Tabla 22 Métricas de evaluación para monitoreo realizado en la tercera campaña, semuestran todos los sensores.
3.4.2. Comparación de rendimiento de sensores con muestreo pasivo.

Los tubos pasivos se instalaron entre el 09 de septiembre y el 02 de octubre del 2019. El tiempo de exposición fue de 22 días.

La comparación se realiza empleando los promedios aritméticos correspondiente al tiempo de exposición de los tubos pasivos. Se tomó el valor de concentración dada por el instrumento de monitoreo regulatorio como referencia para realizar una razón aritmética con los resultados del muestreo pasivo y los sensores de bajo costo. Las razones se representan en las figuras 44 y 45, con una línea azul se muestra el valor de referencia 1.



Figura 44 Gráfico de barras donde se muestran las razones de los resultados de tubos pasivos y sensores NO2-B4 divididos por la concentración de referencia para la Campaña 3. Se indica con una línea de color azul el valor de referencia 1.



Figura 45 Gráfico de barras donde se muestran las razones de los resultados de tubos pasivos y sensores SO2-B4 divididos por la concentración de referencia para la Campaña 3. Se indica con una línea de color azul el valor de referencia 1.

IV. DISCUSIÓN

Los sensores de bajo costo tienen el potencial de contribuir al monitoreo en tiempo real de la calidad del aire garantizando el aumento de la resolución espacial de monitoreo y permitiendo a las comunidades poder medir en sus entornos locales los niveles ambientales de los compuestos gaseosos (Kumar, et al., 2014). Sin embargo, el uso de sensores está limitado debido a que requieren un procesamiento adicional que implica el uso de algoritmos que ajusten la respuesta cruda del sensor (Spinelle, et al., 2015; Rai, et al., 2017; Hagan, et al., 2018). En consecuencia, el interés por el desarrollo de metodologías de ajuste que aseguren la calidad de los datos ha aumentado, buscando obtener los beneficios prometidos de una red de bajo costo para el monitoreo de calidad del aire.

En el presente trabajo se desarrollaron dos metodologías de corrección para la respuesta cruda de los sensores de NO₂ y SO₂. La incorporación de las variables ambientales en el Modelo de Regresión Lineal Múltiple permitió corregir la respuesta de los sensores con un $R^2 > 0,6$ en términos generales. Por otra parte, la segmentación según parámetros físicos logró cumplir con los supuestos del modelo de manera exitosa, confirmando así el uso de intervalos de confianza certeros para cada coeficiente y la robustez del modelo aplicado.

Una dificultad identificada durante el proceso de modelación, para ambos sensores, radica en la coincidencia de valores de voltajes correspondientes a diferentes concentraciones, en otras palabras, la respuesta del sensor para diferentes concentraciones ambientales fue la misma. En este sentido, la incorporación de las variables ambientales de temperatura y humedad ambiental permite el ajuste del

91

comportamiento del sensor a ciertas circunstancias, lo que mejora el desempeño del modelo.

La discusión de cada actividad desarrollada en el presente seminario se realizará según sensor.

Sensores NO2-B4

En el análisis de resultados, se debe considerar que el convertidor (NO₂ \rightarrow NO) de los monitores de NO_x-NO-NO₂ tienen una eficiencia del 70 - 78 % en condiciones de laboratorio, eficiencia que se deteriora en terreno por la presencia de compuestos nitrogenados que son convertidos a NO de la misma forma (Laitinen, et al., 1993; Gerboles, et al., 2003). Lo anterior, podría afectar directamente la precisión de las mediciones ambientales de NO₂ y, en consecuencia, el ajuste de la respuesta del sensor NO2-B4.

La metodología de segmentación por temperatura previa a la aplicación de los modelos de regresión lineal permitió la construcción de modelos capaces de corregir la respuesta cruda de los sensores.

La fuerte dependencia del sensor a la variabilidad de la temperatura hace determinante la compensación de esta interferencia. En general, el ajuste de los modelos construidos con los datos obtenidos a temperaturas inferiores al valor límite del primer cuartil tienen un mejor ajuste, en relación con el coeficiente de determinación (R²). Disminuyendo el ajuste a medida que la temperatura aumenta. Lo anterior se explica en la relación entre la temperatura al interior del sensor y la solubilidad del gas en el electrolito; a menor temperatura el gas será más soluble en el electrolito lo que permite

una mejor estimación de las concentraciones ambientales de NO₂. Por esta razón, se considera pertinente la segmentación en tres rangos de temperatura, de manera que, los datos con similar comportamiento se modelen en conjunto, evitando el deterioro del ajuste por presencia de datos con comportamiento aislado.

Una limitación a la metodología de segmentación por designación de valor límite se identifica en casos donde la diferencia de 0,1 °C hace que un dato sea modelado con datos que posiblemente tengan un comportamiento diferente. Por lo cual, se recomienda establecer una ecuación de suavización para la transición de un modelo a otro en futuros trabajos que utilicen la segmentación por parámetro físico.

El comportamiento de la respuesta cruda de los sensores ubicados en igual espacio físico y temporal difiere al compararlos mutuamente (ver figura 24), concluyendo que las interferencias producto de factores ambientales afecta de manera diferente a cada sensor. Por lo tanto, al utilizar los sensores se deberá tomar en cuenta que las estimaciones de los niveles de concentración siempre tendrán un sesgo debido a razones de fabricación.

La homogénea distribución de los puntos coloreados según la escala de temperatura en la figura 28e-h, indica que el modelo ha compensado efectivamente la interferencia producto de la dependencia a la temperatura. La dispersión presente en los gráficos de correlación puede deberse a errores aleatorios atribuidos a ruido producido en los electrodos y/o en la electrónica de la plataforma misma.

Los datos de prueba se reservaron durante todo el proceso de modelación. Solo fueron empleados en la evaluación del modelo, de modo que, proporcionen un sentido imparcial de la efectividad de este (James, et al., 2013). En la figura 28i-l es posible observar que el modelo también logra corregir correctamente la señal cruda de los datos de prueba a unidades de concentración.

Conforme a las métricas de evaluación presentadas en la tabla 13, el alto coeficiente de correlación ($R^2 > 0.8$) entre las salidas de los modelos de los sensores y los datos de referencia entregados por el Analizador de NO_x - NO – NO₂, indican la capacidad de los modelos para capturar las variaciones de las condiciones ambientales y corregir la señal del sensor. El modelo explica más del 80 % de la variabilidad del fenómeno, quedando un 20 % de su comportamiento sujeto a otras circunstancias, como la presencia de ruido electrónico o interferencias cruzadas explicadas en variables no incorporadas en el modelo. Los modelos para los sensores NO2-B4 01 y NO2-B4 29, son los que mejor ajustan al contrastar los errores cuadráticos medios (RMSE) y los errores absolutos medios (MAE).

De acuerdo con los objetivos de rendimiento sugeridos por la EPA, los sensores de NO₂ según la clasificación por tipificación de uso (ver tabla 2), podrían ser empleados para efectos de educación e información; identificación y caracterización de zonas de alta contaminación; monitoreo de exposición personal y monitoreo complementario al regulatorio, debido a que el sesgo de todos los sensores es menor al 15 %.

Los sensores de bajo costo de NO₂ son capaces de caracterizar de manera adecuada los niveles de concentración de un espacio urbano en la estación de invierno. La definición del espacio y la temporalidad al establecer la tipificación por uso es relevante, debido a que el comportamiento en verano de los sensores no está evaluado. Teniendo en cuenta, la relación estacional de NO₂ / O₃ y la interferencia producida por

la presencia de O_3 en los sensores NO2 B4 Alphasense, sería interesante evaluar el rendimiento de los sensores de NO₂ en una campaña de verano, barajando la incorporación de la concentración de O₃ como variable explicativa.

Según el inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos en la Región Metropolitana, el 77% de las emisiones de NO_x proviene desde fuentes móviles, vehículos en ruta. El uso complementario de los sensores adyacente a las rutas podría mejorar las estimaciones de las emisiones de NO₂. Beckwith, et al. (2019), sostiene que las emisiones de NO₂ se generan, en su mayoría, al momento de acelerar o durante la detención con motor encendido en rutas congestionadas, lo que también se relaciona con el comportamiento de cada conductor. El uso de los sensores en ruta podría optimizar la estimación de las emisiones de los vehículos, así gestionar de manera adecuada las emisiones y acciones de control en esta materia.

Con el objeto de comparar los resultados encontrados y contextualizar en torno a estudios que utilizan sensores electroquímicos Alphasense NO2-B4 para mediciones en terreno extendidas en ubicación conjunta con instrumentos referenciales y el posterior procesamiento de datos utilizando modelos multivariados. Se procede a realizar un análisis de las métricas de evaluación de desempeño entregadas por otros estudios. Respecto con los ajustes (R^2) encontrados al relacionar linealmente los datos corregidos con el instrumento de referencia estos varían en el rango de 0,24 – 0,70; las estimaciones de RMSE abarcan un rango entre 4,56 – 30,27 µg/m³ y el MAE se encuentra entre 3,45 – 3,48 µg/m³ (Castell, et al., 2017; Cross, et al., 2017; Zimmerman, et al., 2018; Mijling, et al., 2018). Se sistematiza la información anterior en un cuadro comparativo presentado

en el Anexo 10, donde se expone adicionalmente la resolución temporal de las mediciones y el número de datos con los que se construyeron los modelos.

En virtud de lo señalado y conforme a lo expuesto en la tabla 13, es posible concluir que la evaluación del desempeño de los sensores de NO₂ en un área urbana resultó en un mejor ajuste en comparación a otros estudios publicados. Los mencionados estudios emplearon distintos modelos para la corrección de la respuesta cruda del sensor, modelos de regresión lineal (Mijling, et al., 2018; Castell, et al., 2017) y modelos de aprendizaje automático (Cross, et al., 2017; Zimmerman, et al., 2018). Al comparar directamente las métricas de evaluación se debe tener en cuenta que, la duración de la ubicación conjunta, la resolución temporal de las mediciones informadas y la variabilidad de los niveles de concentración de NO₂ y variables ambientales de cada sitio influyen fuertemente en las métricas de desempeño.

Lo anterior fue confirmado al comparar el desempeño de los sensores ubicados en una zona urbana y en una zona urbana-industrial, donde la variación del ajuste es evidente. En efecto, la reducción del desempeño, por ejemplo, del sensor NO2-B4 29 se manifiesta en el aumento del porcentaje de sesgo de 11,4 a 32,1 % y en la disminución del coeficiente de determinación de 0,86 a 0,63 (ver tabla 19).

Con el objetivo de contextualizar la fuente de emisión de NO_x en el área costera, se recurre al inventario de emisión elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente para las Comunas de Quintero, Puchuncaví y Concón, el cual sostiene que el 70 % de las emisiones de NO_x son aportados por la Termoeléctrica AES GENER, una fuente fija. El transporte en Quintero y Puchuncaví solo aporta al 5 % de las emisiones de NO_x. Sin embargo, se debe considerar que dependiendo de la ubicación del sensor se estará midiendo las emisiones de las fuentes fijas y/o móviles, a razón del efecto de distancia de la fuente con respecto al punto de medición.

La explicación al fenómeno de reducción de desempeño se basa en factores temporales, espaciales e intrínsecos al sensor.

El impacto de los factores temporales radica lógicamente en el desfase del monitoreo realizado en cada sitio, lo que significa variaciones ambientales distintas, y también niveles de ozono diferentes, debido a que la última mitad de las mediciones se llevaron a cabo en la transición de la temporada de invierno a primavera. La diferencia en los niveles de ozono cobra relevancia debido a que el fabricante estima que el sensor de NO2-B4 sobreestima su respuesta en un 500 % en presencia de 0,5 ppm de ozono. Las concentraciones de O₃ en los distintos puntos de monitoreo fue la siguiente: durante el periodo de medición en la EMCA La Florida la mediana de la concentración de O₃ fue 6 ug·m⁻³, en cambio, en las Comunas de Quintero y Puchuncaví la mediana de las concentraciones de O₃ varío entre 9 – 12 ug·m⁻³ durante el periodo de tiempo que se realizaron las mediciones en el área. Se considera en esta evaluación la mediana debido a que las concentraciones de O₃ no poseen una distribución normal, por ende, no es posible utilizar el promedio de estas para realizar la comparación.

Los fenómenos espaciales se identifican en las diferencias de las condiciones ambientales y en los niveles ambientales de compuestos atmosféricos interferentes. Las variaciones de temperatura en la zona son menos extremas que en Santiago. Por otra parte, la humedad relativa ambiental varío entre 60 – 90 % durante el periodo de medición, lo cual tiene sentido con la ubicación espacial costera, en comparación a las variaciones en la Región Metropolitana de 20 -100 %. En relación con los niveles de compuestos atmosféricos, es posible identificar diferencias en la composición de la atmósfera debido a que las principales fuentes de emisiones en el área costera son industriales. Entre los compuestos atmosféricos indicados por el fabricante que podrían causar interferencias, se encuentran el ozono, ácido sulfhídrico, monóxido de nitrógeno, cloro gaseoso y monóxido de carbono, el orden entregado de los compuestos corresponde con el nivel de interferencia causado (ver Anexo 4).

Por último, los factores intrínsecos se explican en el deterioro de la señal producto del envejecimiento de los sensores, factor el cual no es posible incorporar en el modelo, ni tampoco manejar. Esto es posible evidenciarlo en la respuesta del sensor NO2-B4 53, la cual se reduce durante el periodo de medición en Quintero. Lo anterior se traduce en la disminución de la intensidad de la respuesta del sensor en la percepción de variaciones ambientales (Malings, et al., 2019). Alphasense cuantifica que en un periodo de 24 meses la señal del sensor se degrada en un 50 %.

Considerando que, Mijling, et al. (2018), informa que los sensores de NO₂ sufren una pérdida de sensibilidad y deterioro de su señal significativa en un periodo de tres meses. Se recomienda realizar en futuros trabajos una calibración de los sensores bajo condiciones de laboratorio antes y después de las actividades en terreno, con el objeto de identificar el deterioro de la señal debido a esta razón.

Con relación a las métricas de evaluación de desempeño. Se puede decir que, la incorporación de las salidas del electrodo auxiliar en la modelación realizada para los datos de Ventanas y Valle Alegre permitió la optimización del ajuste de los modelos. Al comparar los ajustes de los sensores NO2-B4 01, NO2-B4 13 y NO2-B4 29, se concluye que los sensores nombrados son capaces de explicar más del 60 % de la variabilidad

del modelo (R² > 0,6). A pesar de lo anterior, es posible indicar que los modelos para los sensores NO2-B4 13 y NO2-B4 29 son más precisos y robustos en comparación al modelo del sensor NO2-B4 01, debido a que el RMSE y MAE de estos modelos son menores (ver tabla 19), lo cual se explica en la incorporación de las salidas del electrodo auxiliar. El sensor NO2-B4 53 tiene un menor desempeño explicado por el envejecimiento del sensor, lo que se infiere debido a que es el sensor más antiguo.

Adicionalmente, se procede a comparar las métricas de evaluación para los datos obtenidos en Valle Alegre y Ventanas, con las métricas que surgen de la aplicación de un modelo distinto. El Consorcio Sueco de LoV-IoT realizó la conversión de los datos crudos de los sensores con la misma metodología de segmentación, resolución temporal y variables explicativas, pero con un modelo no paramétrico denominado Redes Neuronales Artificiales. La conversión solo se realizó para los sensores NO2-B4 29 ubicado en Ventanas y NO2-B4 13 ubicado en Valle Alegre. Las métricas de evaluación obtenidas a partir de la modelación con redes neuronales consisten en un ajuste lineal de R² de 0,67 y 0,70, y los RMSE de 2,04 y 2,72 para los sensores NO2-B4 13 y NO2-B4 29 respectivamente. La sistematización de la información se encuentra en el Anexo 10. No se observan diferencias sustanciales en las métricas de evaluación respecto a las obtenidas con el modelo de regresión lineal (ver tabla 19). La utilización de la misma metodología de segmentación hizo posible encontrar resultados similares.

Al comparar los resultados del periodo de exposición de los tubos pasivos de los sensores de bajo costo e instrumentos de referencia con los resultados de los análisis de los muestreadores pasivos (ver figura 40), se concluye lo siguiente. Es esperable que el promedio del sensor sea similar al del instrumento de referencia a razón de que los

sensores se ajustan a los valores referenciales; la diferencia entre los valores no supera el 8 %. Por otra parte, los tubos pasivos localizados en la EMCA Quintero subestiman en un 39 % la concentración referencial, y sobreestiman en un 40 % y 47 % las concentraciones referenciales dadas por los instrumentos ubicados en Valle Alegre y Ventanas respectivamente. Según el IVL, el valor del blanco localizado en terreno está sobre el límite de cuantificación, lo anterior puede explicarse debido a que los tubos pasivos se mantienen sin utilizarse más de 6 meses; al sobrepasar este periodo de tiempo pueden surgir errores debido a que los tubos pasivos de NO₂ son fotosensibles (ver tabla 20). Este antecedente sugiere que el valor del tubo pasivo solo se podría considerar como una estimación del nivel ambiental.

La última actividad consistió en la aplicación de las ecuaciones generadas en la campaña anterior a los datos obtenidos en las EMCA Centro Quintero, La Greda y Puchuncaví.

La evaluación de la tendencia de las concentraciones corregidas por los modelos en contraste a las informadas por los instrumentos de monitoreo regulatorio localizados en las Estaciones de Monitoreo se presenta en la figura 41. En la figura es posible notar que la escala de los niveles ambientales de NO₂ difieren. La corrección del NO2-B4 01 estima hasta 4 veces más la concentración ambiental. En cambio, las estimaciones para los sensores NO2-B4 13 y NO2-B4 29, tienen una escala similar a la referencial. Las métricas de evaluación también se reducen en comparación a la campaña anterior, en especial para el sensor NO2-B4 01 (ver tabla 22).

De acuerdo con lo anterior, la aplicación de las ecuaciones generadas en un espacio y temporalidad distintas no se ajustan correctamente a los valores referenciales.

Concluyendo que, el bajo ajuste de los modelos aplicados en sitios diferentes a donde se obtienen es consistente con la variabilidad de la respuesta de los sensores individuales a factores ambientales. La variabilidad espacial y temporal en los parámetros de ajustes requiere una actualización regular por sitio de monitoreo. Este resultado es similar al propuesto por (van Zoest, et al., 2019), quien indica la dependencia de la transferencia de los sensores y su ajuste a variables ambientales.

Con respecto a la comparación del desempeño de los sensores con metodología de monitoreo pasivo es posible notar que, para las 3 localizaciones, La Greda, Puchuncaví y Centro Quintero, los tubos pasivos sobreestiman la concentración referencial en un 40 %. Por otra parte, el sensor NO2-B4 01 sobreestima en un 100 % la concentración referencial, lo que es consistente con la explicación anterior (ver figura 44).

Sensores SO2-B4

La respuesta corregida de los sensores de SO₂ es evaluada solo en la ciudad de Quintero, área receptora de emisiones específicas y de corta duración de SO₂. Las emisiones provienen desde el área industrial principalmente de la fundición y refinería de cobre Codelco División Ventanas y la termoeléctricas AES Gener. El SO₂ es un contaminante primario, por lo tanto, las mediciones de este contaminante están directamente relacionadas con las emisiones de las industrias recién nombradas.

Los altos niveles de SO₂ es uno de los principales problemas que afecta al área costera. El despliegue de los sensores de SO₂ tiene una valiosa aplicación en la zona, debido a que podría contribuir a la detección de zonas de alta contaminación no

identificadas, evaluar la exposición personal de los grupos de personas más vulnerables a la contaminación por SO₂ y la generación de alertas tempranas en caso de emergencia ambiental.

La división por rango de voltaje permitió la adecuada corrección de la respuesta cruda de los sensores, cumpliendo con los supuestos del modelo sin la necesidad de eliminar los valores de concentración alta. La segmentación de la base de datos priorizó el ajuste de los valores de concentración alta, sobre los parámetros físicos que afectan la respuesta del sensor, en este caso la humedad relativa.

Cabe señalar que, los datos de entrenamiento seleccionados aleatoriamente no tomaron el episodio de alta concentración ocurrido en la mañana del 29 de junio del año 2019. Evento que concluye en la declaración de emergencia ambiental en la zona. En efecto, el modelo aplicado estimó la concentración de dicho valor. Este hecho fortuito logró evidenciar la capacidad del modelo de regresión lineal de estimar valores no incorporados en el intervalo de observación del modelo.

La alta correlación entre la respuesta cruda de los sensores con las concentraciones de referencia se debe a la elevada correspondencia entre los valores de concentración y voltaje altos (ver figura 32). Consecuentemente, la alta correspondencia podría brindar la oportunidad de definir un nivel de voltaje asociado a concentraciones altas para la detección de alertas tempranas de eventos de emergencia, es decir, definir un valor de voltaje que indique que sobre este se está sobrepasando la norma de calidad primaria, de este modo ahorrar los recursos invertidos en la conversión y modelación de la respuesta cruda del sensor, además de aprovechar la utilización de

103

una resolución temporal menor, logrando así el uso eficiente de los recursos, si consideramos las horas de trabajo que significa la configuración de un ajuste.

Con respecto a las métricas de evaluación, presentadas en la tabla 15, el nivel de ajuste de los modelos es alto ($R^2 > 0.98$). No obstante, la utilización de esta métrica podría estar sesgada por el empuje originado por las altas concentraciones.

Por otra parte, el porcentaje de sesgo recomienda el uso de los sensores para la tipificación de educación e información; identificación de puntos críticos y para monitoreo de exposición personal (% sesgo < 30).

Se procede a analizar y comparar las métricas de evaluación de desempeño de los sensores utilizados en el presente trabajo con un estudio realizado con sensores Alphasense en Hawai, área con intensa actividad volcánica, actividad definida como fuente natural de SO₂. Hagan, et al. (2018), utiliza un modelo híbrido que contempla la modelación de las concentraciones bajo 50 ppb de SO₂ con el método "K vecinos más cercanos" y sobre este límite usa el modelo de regresión lineal. Las métricas resultantes son R^2 sobre 0,99; el RMSE en un rango de 7,1 – 15,8 ppb y el MAE abarca un rango entre 4,8 – 10,3 ppb. Considerando el empuje producto de la presencia de altas concentraciones con alta correspondencia a los valores ambientales, los resultados están dentro de lo esperado con un ajuste lineal casi perfecto. La información recién mencionada se resume en un cuadro comparativo presente en el Anexo 10.

La tercera campaña realizada en la EMCA Centro Quintero, mostró resultados importantes en relación con la utilización de las ecuaciones construidas en la campaña anterior (ver tabla 22). El alto ajuste valida y da paso a la utilización de las ecuaciones

segmentadas según el voltaje en áreas de monitoreo circundantes al sitio donde se obtienen las ecuaciones de ajuste de la respuesta cruda del sensor.

La menor dependencia del sensor SO2-B4 a factores ambientales permite un mejor comportamiento al momento de estimar las concentraciones en un área espacial y temporal diferente. Lo que también se refuerza en el hecho de segmentar según voltaje, un parámetro intrínseco del sensor.

La comparación de los sensores de SO₂ y el instrumento de monitoreo regulatorio con los resultados de los análisis de los tubos pasivos, presentadas en las figuras 41 y 45, deriva en la identificación de diferencias en el funcionamiento de los instrumentos de monitoreo regulatorio al comparar con la desviación de resultados de las dos campañas realizadas. En la campaña realizada en EMCA Quintero el tubo pasivo subestimó la concentración de SO₂ en un 19 %, en cambio, durante la campaña en la EMCA Centro Quintero el tubo pasivo subestimó en un 31 % la concentración de referencia. También, es posible distinguir, en la campaña en EMCA Centro Quintero, que el sensor SO2-B4 61 logro estimar mejor el valor referencial en comparación al sensor SO2-B4 62, el cual tiene una desviación al valor referencial de un 49 %.

La capacidad de los ajustes de ser trasladados de un sitio a otro y la cualidad de los sensores de detectar niveles altos de concentración hace posible que los sensores SO2-B4 se conviertan en una herramienta de alto valor en el área de estudio. Preliminarmente, el desempeño de los sensores SO2-B4, a altas concentraciones, no está sujeto al deterioro de su señal por factores ambientales, hecho que les entrega una ventaja no menor y da pie a invertir recursos en futuros proyectos en el área como, por ejemplo, en una red piloto de sensores de SO₂.

Finalmente, la revolución tecnológica que implicaría el uso masivo de sensores debe considerar distintos desafíos, tales como las interferencias producto de la presencia de distintas especies gaseosas y condiciones meteorológicas (temperatura y humedad relativa), por otra parte, el manejo de modelos que permitan convertir la señal del sensor e incluir dichas interferencias y, por último, una variable que no es posible incorporar a los modelos que es la degradación de la señal en el tiempo. El fabricante, Alphasense, recomienda un recambio de los sensores al cabo de dos años, esta información cobra relevancia al analizar los beneficios traducidos en costos de los sensores. En el anexo 11, se presentan los costos asociados a la instalación de una estación de monitoreo tradicional y la construcción de una plataforma de sensores de bajo costo; es importante mencionar que no se consideran los costos asociados a configuración de modelos de conversión de señal y horas de trabajo involucradas en la construcción de las plataformas de bajo costo. Los analizadores referenciales de NO_x y SO₂ tienen un costo de 70 y 80 veces más que el valor de los sensores de NO₂ y SO₂ respectivamente. Por otra parte, si se consideran las instalaciones funcionales de estos instrumentos (estación de monitoreo y plataforma equipada) en un plazo de 10 años considerando el recambio de los sensores, se estima que la instalación y mantención de una estación de monitoreo sería 42 veces más costosa que el uso de sensores. Conviene señalar que el análisis recién realizado es simple, debido a que los escenarios económicos dependerán del objetivo del monitoreo, el grado de precisión que se requiera en las mediciones, que está estrechamente relacionado con el objetivo, y el tiempo de monitoreo que este requiera.

Aprovechar las oportunidades y beneficios que entregan los sensores de bajo costo, mediante la construcción de redes de monitoreo ambiental donde exista una combinación de técnicas analíticas, es clave en este momento, donde los problemas socio-ambientales no son ajenos a la población. La participación de estos instrumentos en la democratización del flujo de información es valiosa. Sin embargo, comprender las limitaciones, diferencias específicas e incertidumbres de los sensores es una etapa importante en el proceso de definición de uso, debido a que una mala estimación podría significar, por ejemplo, establecer que la calidad de aire es óptima cuando no es así, tomando nulas acciones de manejo y control. La inversión material en sensores de bajo costo no es suficiente para incorporar estos instrumentos a una red de monitoreo, debido a que como fue posible evidenciar en el presente trabajo, las horas invertidas en la generación de un ajuste y evaluación del desempeño no son menores. La necesidad de definir un protocolo general de ajuste de la respuesta cruda de los sensores es determinante en la verificación de calidad de los datos. Por otra parte, acciones conducidas a mejorar la calidad de la medición como la integración de los sensores a plataformas con estabilizadores de temperatura o la aplicación de un algoritmo interno, también podrían optimizar el comportamiento del sensor.

V. CONCLUSIONES

- Con respecto al análisis de la respuesta no ajustada de los sensores se concluye que la diferencia de comportamientos de los sensores en igual espacio y temporalidad confirma que el funcionamiento individual de cada sensor depende de su sensibilidad intrínseca a las interferencias ambientales.
- La metodología de procesamiento de datos basada en la división por parámetro físico respondió satisfactoriamente a las características de cada sensor y a los objetivos del monitoreo.
- El ajuste entregado por el modelo de regresión lineal múltiple permite estimar concentraciones fuera del intervalo de observación del modelo y mejorar significativamente la respuesta de los sensores al incorporar las variables ambientales de temperatura y humedad relativa.
- 4. La evaluación de desempeño de los sensores al compararlos con instrumentos de monitoreo regulatorio confirma la capacidad de los sensores de caracterizar de manera adecuada los niveles de concentración en un espacio urbano y urbanoindustrial en un amplio rango de variabilidad ambiental de temperatura y humedad relativa (LCS NO₂ : R² > 0,6 – LCS SO₂ : R² > 0,98).
- 5. Las métricas de evaluación de desempeño recomiendan el uso de los sensores NO2-B4 para efectos de educación e información; identificación y caracterización de zonas de alta contaminación; monitoreo de exposición personal y monitoreo complementario al regulatorio en un área urbana (sesgo < 15 %). En un área urbanaindustrial los sensores NO2-B4 solo pueden ser empleados para fines educativos y generación de información (sesgo > 30%). Por otra parte, se recomienda emplear los sensores SO2-B4 para efectos de educación e información; identificación y

caracterización de zonas de alta contaminación y monitoreo de exposición personal en un área urbana-industrial (sesgo < 30 %).

- 6. Con respecto a la comparación de los resultados con monitoreo pasivo, es posible concluir que, debido al deterioro del desempeño de los sensores de NO₂ en el área urbana-industrial y su dependencia de estos a factores ambientales, la comparación no logró resultados precisos. Por otro lado, en la comparación con los sensores de SO₂ los tubos pasivos subestimaron en las dos campañas la concentración referencial.
- 7. En cuanto a la tercera campaña, se concluye que la baja correlación entre las mediciones corregidas y los instrumentos de referencia (R² < 0,3) resultante del traslado de los ajustes de los sensores NO2-B4 de un sitio a otro confirma la fuerte dependencia de estos a variables ambientales y la necesidad de reajustar los coeficientes en cada sitio de monitoreo.</p>
- 8. El traslado de los ajustes de los sensores de SO2-B4 de un sitio a otro resultó en un ajuste alto (R² > 0,8), debido a la menor dependencia de estos a factores ambientales. Lo anterior sugiere la posibilidad de desplegar una red de sensores de bajo costo de SO₂ en el área costera de Quintero, lo que implicaría la corrección y obtención de un ajuste por ubicación conjunta y el posterior despliegue de la red.

VI. BIOGRAFÍA

- Adon, M., Galy-Lacaux, C., Yoboúe, V., Delon, C., Lacaux, J. P., Castera, P., . . . Mougin,
 E. (2010). Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia,
 nitric acid and ozone in Africa using passive samplers. *Atmospheric, Chemistry* and Physics, 10(15), 7467 - 7487.
- Afshar-Mohajer, N., Zuidema, C., Sousan, S., Hallett, L., Tatum, M., Rule, A., ... Koehler,
 K. (2018). Evaluation of low-cost electro-chemical sensors for environmental monitoring of ozone, nitrogen dioxide, and carbon monoxide. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, *15*(2), 87-98.
- Agostini, C. A., & Saavedra, E. (2009). *La Industria del Petróleo en Chile*. Instituto Latinoamericano de Doctrina y Estudios Sociales, Universidad Alberto Hurtado, Santiago, Chile.
- Akoglu, H. (2018). User's guide to correlation coefficients. *Turkish Journal of Emergency Medicine, 18*(3), 91-93.
- Álvarez, V., Quiñones, E., Huertas, M., Arciniegas, C., Berdugo, J., & Ramírez, D. (2016). Metodología para la selección de sitios de monitoreo atmosférico en zonas urbanas afectadas por las emisiones de fuentes móviles. *UIS Ingenierías, 15*(2), 73-84.
- Anderson, R. L. (2012). The Problem of Autocorrelation in Regression Analysis. *Journal* of the American Statistical Association, 49(265), 113-129.
- Barker, L. E., & Shaw, K. M. (2015). Best (but off-forgotten) practices: checking assumptions concerning regression residuals. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 102(3), 533-539.
- Beckwith, M., Bates, E., Gillah, A., & Carslaw, N. (2019). NO₂ hotspots: Are we measuring in the right places? *Atmospheric Environment: X, 2*, 100025.

- Breusch , T. S., & Pagan, A. R. (1979). A simple test for heteroscedasticity and random coefficient variation. *Econometrica: Journal of the Econometric Society*, 47(5), 1287-1294.
- Brunekreef, B., & Holgate, S. (2002). Air pollution and health. *The Lancet, 360*(9341), 1233-1242.
- Buzzi-Ferraris, G., & Manenti, F. (2011). Outlier detection in large data sets. *Computers* and Chemical Engineering, 35(2), 388-390.
- Camalier, L., Eberly, S., Miller, J., & Papp, M. (2007). Guideline on the meaning and the use of precision and bias data required by 40 CFR part 58 Appendix A. U.S. Environmental Protection Agency.
- Cape, J. N. (2009). The use of passive diffusion tubes for measuring concentrations of nitrogen dioxide in air. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *39*(4), 289-310.
- Carslaw, D. C., & Ropkins, K. (2019). The opeanair manual Tools for the Analysis of Air Pollution Data. Versión 2.6 - 4. *Environmental Modelling & Software, 27 - 28*, 52 -61.
- Castell, N., Dauge, F. R., Schneider, P., Vogt, M., Lerner, U., Fishbain, B., ... Bartonova,
 A. (2017). Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates? *Environment International*, 99, 293 302.
- Chile, I. N. (2017). *Resultados Censo 2017.* Recuperado en Junio 2019, de Censo 2017: http://resultados.censo2017.cl/
- Clark, L. P., Millet, D. B., & Marshall, J. D. (2014). National patterns in environmental injustice and inequality: outdoor NO2 air pollution in the United States. *Plos One*, *9*(4), e94431.

Crawley, M. J. (2013). The R book. pp. 451- 452. John Wiley & Sons.

- Cross, E. S., Williams, L. R., Lewis, D. K., Magoon, G. R., Onasch, T. B., Kaminsky, M. L., . . . Jayne, J. T. (2017). Use of electrochemical sensors for measurement of air pollution: correcting interference response and validating measurements. *Atmospheric Measurement Techniques, 10*(9), 3575-3588.
- Cuadros, L., Bagur, M. G., Sánchez, M., Gonzálesz, A., & Gómez, A. M. (2007). Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences. *Journal of Chromatography A, 1158*(1-2), 33-46.
- Daoud, J. I. (2017). Multicollinearity and regression analysis. *Journal of Physics: Conference Series, 949*(1), 012009.
- Duvall, R., Long, R., Beaver, M., Kronmiller, K., Wheeler, M., & Szykman, J. (2016). Performance evaluation and community application of low-cost sensors for ozone and nitrogen dioxide. *Sensors*, *16*(10), 1698.
- EPA. (2017). *List of designated reference and equivalent methods.* United States Environmental Protectior Agency.
- EPA. (2017). Criteria Air Pollutants. Recuperdo en Abril 2019, de United States Environmental Protection Agency: https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants#self
- Ferm, M. (2001). The theories behind diffusive sampling. *International Conference on Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling*. pp. 26 28. Montpellier: IVL.
- Ferm, M., & Rodhe, H. (1997). Measurements of air concentrations of SO₂, NO₂ and NH₃ at rural and remote sites in Asia. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27, 17-29.
- Ferm, M., & Svanberg, P. (1998). Cost-efficient techniques for urban and background measurements of SO₂ and NO₂. *Atmospheric Environment, 32*(8), 1377-1381.
- Field , A. P. (2009). *Discovering statistics using spss (and sex and drugs and rock'n' roll).* pp. 236. Sage Publications.

- Figueruelo, J. E., & Dávila, M. M. (2004). Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. pp 37 38. Reverté S.A.
- Gerboles, M., Lagler, F., Rembges, D., & Brun, C. (2003). Assessment of uncertainty of NO₂ measurements by the chemiluminescence method and discussion of the quality objective of the NO 2 European Directive. Journal of Environmental Monitoring, 5(4), 529-540.
- Hagan , D. H., Isaacman-Vanwertz, G., Franklin , J. P., Wallace, L. M., Kocar, B. D., Heald, C. L., & Kroll, J. H. (2018). Calibration and assessment of electrochemical air quality sensors by co-location with regulatory-grade instruments. *Atmospheric Measurement Techniques, 11*, 315-328.
- Hajat, A., Hsia, C., & O'Neil, M. S. (2015). Socioeconomic disparities and air pollution exposure: a global review. *Current Environmental Health Reports, 2*(4), 440 450

.

- Hitchman, M. L., Cade, N. J., Gibbs, T. K., & Hedley, N. J. (1997). Study of the Factors Affecting Mass Transport in Electrochemical Gas Sensors. *The Analyst, 122*, 1411-1417.
- Isassi, J. G. (2015). La Sociedad 2.0: De la democratización de los medios de comunicación a la socialización de la producción. *Communication Papers, 4*(8), 21-30.
- Jacob, D. J. (1999). *Introduction to atmospheric chemistry*. pp. 148 150. USA: Princeton University Press Princeton.
- James, G., Witten, D., Hastie, T., & Tibshirani, R. (2013). *An introduction to statistical learning.* pp. 30. New York: Springer.
- Jiao, W., Hagler, G., Williams, R., Sharpe, R., Brown, R., Garver, D., . . . Buckley, K. (2016). Community Air Sensor Network (CAIRSENSE) project: evaluation of lowcost sensor performance in a suburban environment in the southeastern United States. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(11), 5281 - 5292.

- Jovasevic-Stojanovic, M., Bartonova, A., Topalovic, D., Lazovic, I., Pokric, B., & Ristovski, Z. (2015). On the use of small and cheaper sensors and devices for indicative citizen-based monitoring of respirable particulate matter. *Environmental Pollution, 206*, 696-704.
- Kumar, N. M., & Mallick, P. K. (2018). Blockchain technology for security issues and challenges in IoT. *Procedia Computer Science*, *132*, 1815 1823.
- Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di Sabatino, S., . . .
 Britter, R. (2014). The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities.
 Environment International, *75*, 199-205.
- Laitinen, J., Liesivuori, J., Linnainmaa, M., & Kalliokoski, P. (1993). Evaluation of monitoring methods for nitrogen oxides. The Annals of Occupational Hygiene, 37(3), 307-314.
- Lewis, A., Lee, J. D., Edwards, P. M., Shaw, M. D., Evans, M. J., Moller, S. J., . . . White,
 A. (2016). Evaluating the performance of low cost chemical sensors for air pollution research. *Faraday Discussions, 189*, 85 103.
- Lewis, A., Peltier, W. R., & von Schneidemesser, E. (2018). Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition: overview of topic and future applications (Vol. 1215). (World Meteorological Organization, Ed.) Ginebra, Suiza.
- Lung, S. C., Jones, R., Zellweger, C., Karppinen, A., Penza, M., Dye, T., . . . Carmichael, G. (2018). Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition: overview of topic and future applications. (A. C. Lewis, v. Schneidemesser, & R. E. E and Peltier, Eds.) Ginebra, Suiza.
- Makri, A., & Stilianakis, N. I. (2008). Vulnerability to air pollution health effects. *International Journal of Hygiene and Environmental Health, 211*(3-4), 326 336.
- Maldonado, J. M. (2009). Cuidades y contaminación ambiental. *Revista de Ingeniería*(30), 66 71.

- Malings, C., Tanzer, R., Hauryliuk, A., Kumar, S. P., Zimmerman, N., Kara, L. B., . . . Subramanian, R. (2019). Development of a general calibration model and longterm performance evaluation of low-cost sensors for air pollutant gas monitoring. *Atmospheric Measurement Techniques*, *12*(2), 903-920.
- Martínez Ortega, R. M., Tuya Pendás, L. C., Martínez Ortega, M., Pérez Abreu, A., & Canovas, A. M. (2009). El coeficiente de correlación de los rangos e Spearman caracterización. *Revista Habanera de Ciencias Médicas, 8*(2), 1.
- Matsumi, Y., Shigemori, H., & Takahashi, K. (2005). Laser-induced fluorescence instrument for measuring atmospheric SO₂. *Atmospheric Environment, 39*(17), 3177-3185.
- Mead, M. I., Popoola, O. A., Stewart, G. B., Landshoff, P., Calleja, M., Hayes, M., . . . Jones, R. L. (2013). The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. *Atmospheric Environment*, *70*, 186-203.
- Mijling, B., Jiang, Q., Jonge, D., & Bocconi, S. (2018). Field calibration of electrochemical NO2 sensors in a citizen science context. *Atmospheric Measurement Techniques*, *11*, 1297-1312.
- Ministerio de Salud. Decreto Supremo Nº 61 de 2008: Reglamento de Instalación de Estaciones de Monitoreo para Contaminantes Atmosféricos
- Ministerio del Medio Ambiente. Decreto Supremo Nº 105 de 2018: Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para las comunas de Concón, Quintero y Puchuncaví
- Ministerio del Medio Ambiente. Decreto Supremo Nº 104 de 2018: Norma Primaria de Calidad de Aire para Dióxido de Azufre
- Ministerio del Medio Ambiente. Encuesta Nacional del Medio Ambiente; año 2017-2018, 2016, 2015, 2014.

- Mohai, P., Pellow, D., & Roberts, J. T. (2009). Environmental justice. *Annual Review of Environment and Resources, 34*, 405-430.
- Molina, M. J., & Molina, L. T. (2004). Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association., 56*(4), 644-680.
- Montgomery, D. C., Peck, E. A., & Vining, G. G. (2012). *Introduction to linear regression analysis.* John Wiley & Sons.
- Munir, S., Mayfield, M., Coca, D., Jubb, S. A., & Osammor, O. (2019). Analysing the performance of low-cost air quality sensors, their drivers, relative benefits and calibration in cities—a case study in Sheffield. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(2), 94.
- Myers, R. H. (1990). *Classical and modern regression with applications*. Duxbury Thomson Learning.
- Navas, M. J., Jiménez, A. M., & Galan, G. (1997). Air analysis: determination of nitrogen compounds by chemiluminescence. *Atmospheric Environment, 31*(21), 3603 3608.
- Noether, G. E. (1981). Why Kendall Tau? *Teaching Statistics*, 3(2), 41-43.
- Osborne, J. W. (2010). Improving your data transformations: Applying the Box-Cox transformation. *Practical Assessment, Research & Evaluation, 15*(12), 1-9.
- Osborne, J. W. (2013). Normality of residuals is a continuous variable, and does seem to influence the trustworthiness of confidence intervals : A response to, and appreciation of, Williams, Grajales, and Kurkiewicz (2013). *Practical Assessment, Research & Evaluation, 18*(12), 1 9.
- Ostrom, C. W. (1990). *Time series analysis: Regression techniques.* pp. 230. Sage.
- Oyarzún, M. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. *Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias, 26*(1), 16 25.

- Penza, M., Suriano, D., & Villani, M. G. (2014). Towards air quality indices in smart cities by calibrated low-cost sensors applied to networks. SENSORS, 2014 IEEE (pp. 2012-2017). Valencia, España: IEEE.
- Popoola, O. A., Stewart, G. B., Mead, M. I., & Jones, R. L. (2016). Development of a baseline-temperature correction methodology for electrochemical sensors and its implications for long-term stability. *Atmospheric Environment*, 147, 330-343.
- R Core Team. (2018). A Language and Environment for Statistical Computing. Recuperado en Octubre 2019, de R project: https://www.r-project.org/
- Rai, A. C., Kumar, P., Pilla, F., Skouloudis, A. N., Di Sabatino, S., Ratti, C., . . . Rickerby,
 D. (2017). End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. *Science of the Total Environment*, 607-608, 691-705.
- Ramanathan, V., & Feng, Y. (2009). Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment, 43*(1), 37-50.
- Riojas-Rodríguez, H., Da Silva, A. S., Texcalac-Sangrador, J. L., & Moreno-Banda, G. L. (2016). Air pollution management and control in Latin America and the Caribbean: implications for climate change. *Revista Panamericana de Salud Pública, 40*(3), 150-159.
- Rizzi, L., & De La Maza, C. (2017). The external costs of private versus public road transport in the Metropolitan Area of Santiago, Chile. *Transportation Research Part A*, 98, 123 - 140.
- Saarikoski, S., Reyes, F., V, Vásquez, Y., Tagle, M., Timonen, H., . . . Oyola, P. (2019). Characterization of submicron aerosol chemical composition and sources in T the coastal area of Central Chile. *Atmospheric Environment*, 199, 391–401.
- Salem, A. A., Soliman, A. A., & El-Haty, I. A. (2009). Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone, and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. *Air Quality, Atmosphere & Health volume, 2*(3), 133-145.

- Sánchez, C. Z., Hurtado, R. Q., Vásquez, E. M., Hernández, C. R., & Gaviria, G. L. (2008). Fortalecimiento de la red de monitoreo de calidad de aire en el Valle de Aburrá con medidores pasivos. *Gestión y Ambiente, 11*(1), 67 84.
- Schwarz, F. P., Okabe, H., & Whittaker, J. K. (1974). Fluorescence detection of sulfur dioxide in air at the parts per billion level. *Analytical Chemistry*, *46*(8), 1024-1028.
- Shah, A. S., Langrish, J. P., Nair, H., McAllister, D. A., Hunter, A. L., Donaldson, K., . . .
 Mills, N. L. (2013). Global association of air pollution and heart failure: a systematic review and meta-analysis. *The Lancet*, *382*(9897), 1039 1048.
- Shirode, M., Adaling, M., Biradar, J., & Mate, T. (2018). IoT based water quality monitoring system. *International Journal of Scientific Research in Computer Science, Engineering and Information Technology*, *3*(1), 2456-3307.
- SMA, S. d. (2018). *Balance de Gestión Integral Año 2017.* Ministerio del Medio Ambiente, Santiago de Chile.
- Smith, K., Edwards, P. M., Evans, M. J., Lee, J. D., Shaw, M., Squires, F., . . . Lewis, A.
 C. (2017). Clustering approaches that improve the reproducibility of low-cost air pollution sensors. *Faraday Discussions, 200*, 621–637.
- Snyder, E. G., Watkins, T. H., Solomon, P. A., Thoma, E. D., Williams, R. W., Hagler, G.
 S., . . . Preuss, P. W. (2013). The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring.
 Environmental Science & Technology, 47(20), 11369-11377.
- Spinelle, L., Gerboles, M., Villani, M. G., Aleixandre, M., & Bonavitacola, F. (2015). Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide. *Sensors and Actuators B: Chemical, 215*, 249-257.
- Stetter, J. R., & Li, J. (2008). Amperometric gas sensors a review. *Chemical Reviews*, *108*(2), 352-366.

- Thongplang, J. (2018, Julio 23). *The challenges with electrochemical NO2 sensors in outdoor air monitoring*. Recuperado Noviembre 2019, de Aeroqual: https://www.aeroqual.com/challenges-electrochemical-no2-sensors-outdoor-air-monitoring
- van Zoest, V., Osei, F. B., Stein, A., & Hoek, G. (2019). Calibration of low-cost NO2 sensors in an urban air quality network. *Atmospheric Environment, 210*, 66-75.
- Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric Science: An introductory survey.* pp. 155. Elsevier.
- Wang, Y., Li, J., Zhang, Q., Jianj, J., Biswas, P. (2015). Laboratory evaluation and calibrarion of three low-cost particle sensors for particulate matter measurement. *Aerosol Sci. Techonology*, 49, 1063 – 1077.
- Wei, P., Ning, Z., Ye, S., Yang, F., Wong, K., Westerdahl, D., & Louie, P. (2018). Impact analysis of temperature and humidity conditions on electrochemical sensor response in ambient air quality monitoring. *Sensors*, 18(2), 59.
- WHO. (2016). Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. Recuperado en Abril 2019, de World Health Organization: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/250141/9789241511353eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- WHO. (2018). Ambient (outdoor) air quality and health. Recuperado en Abril 2019, de
 World Health Organization: https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health
- Williams , R., Kilaru, V., Snyder, E., Kaufman, A., Dye, T., Rutter, A., . . . Hafner, H. (2014). *Air Sensor Guidebook.* US Environmental Protection Agency., Research and Development.

Zimmerman, N., Presto, A. A., Kumar, S. P., Gu, J., Hauryliuk, A., Robinson, E. S., . . . Subramanian, R. (2018). A machine learning calibration model using random forests to improve sensor performance for lower-cost air quality monitoring. *Atmospheric Measurement Techniques, 11*(1), 291 - 313.

VII. ANEXOS

ANEXO 1: Software de visualización de datos

• Software de visualización de datos de plataforma LoV-IoT 1

É Chrome Archivo Editar	Ver Historial Favoritos Persor	nas Pestaña Ventana Ayu	da		*	0 ∦ 🛜 ● 🗄	98 % [¥]) Jue 18:01 🔍 🏮 😑
e ze Control	× +						
\leftarrow \rightarrow C $($ ezecontrol.com						የ 🖈 🕻	8 🕈 ⊽ 6 ≒ () :
							» 🗎 Otros favoritos
	Access the real world		Dashboard	Status	Configure	Welcome Dimitar Kolev Log out	
	Controllers	Status of AAE-626 : Chile tes	st : Chile				
	Find: Serial • Name • Ta AAE-625 Chile test Ta AAG-012 GBS test Tag Account Add service Add controller Log out	Input € € SO2_WE_Sensor1_164642162 SO2_WE_Sensor1_164642162 NO2_WE_Sensor1_164642162 NO2_WE_Sensor1_164642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 MO2_WE_Sensor1_064642162 NO2_WE_Sensor1_064642162 #3834MLTemperature #3834ML Temperature #3834ML_Temperature #20 Download #27 Output 1: Relay 1 1: Relay 2 1	Cireph 500 500 500 500 500 500 500 500 500 500	Value Unit Image: Control of the second sec	Ount Set Raw 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 11 0 0 1 0 0 2 set 0 0	Alarms 355 0 0 0 887 0 0 0 0 769 0 0 0 0 565 0 0 0 0 345 0 0 0 0 Data is current	→ D B
		Time Time Unk change 12-07 21/16-39 Link change 12-07 21/16-39 Link change 12-06 03/19-57	tude 787681 System System System System	Alarm Using GSM Using GSM Using GSM Using GSM	Elevation 56.0 Event GSM sign GSM sign GSM sign	Download al: -81dBm WCDMA al: -89dBm WCDMA al: -79dBm WCDMA	

Las herramientas destacadas con círculos rojos están referidas a:

- A: Parámetros descargables, entre ellos: salida de electrodo de trabajo de sensores de SO₂ y NO₂, voltaje suministrado, temperatura y humedad relativa. Se selecciona el parámetro en interés en el recuadro blanco.
- B: Selección de fecha en interés.
- C: Descarga de documento en formato csv.
- D: Visualización de valor actual del parámetro y su unidad de medida.



Software de visualización de datos de plataforma LoV-IoT 2

Las herramientas destacadas con círculos rojos están referidas a:

- A: Selección de sensor a visualizar.
- B: Selección de fecha en interés y descarga de documento csv.
- C: Visualización de gráfica de salidas de electrodo de trabajo y auxiliar.
- D: Visualización de gráfica de material particulado 2,5 y 10.
- E: Visualización de nivel de presión, ruido y coordenadas (latitud y longitud).
- F: Visualización de temperatura y humedad relativa.
- G: Gráfica de resumen de salidas de electrodos y nivel de material particulado 2,5 y 10.

ANEXO 2: Componentes plataforma LoV-IoT

• Plataforma LoV – IoT 1

Los componentes de la plataforma Lov-IoT 1 se muestran en la siguiente tabla.

	2 sensores NO ₂ (Alphasense NO2 - B43F)			
Sonsoros incornorados	2 sensores SO ₂ (Alphasense SO2 – B4)			
Sensores incorporados	Temperatura y humedad relativa (Transistor L7805CV)			
Controlador	ezeioTM			
GPS	Antena GPS			
Dimensiones	15,8 cm x 29,6 cm x 28,1 cm (largo x ancho x alto)			
Resolución temporal	5 minutos			

	Tabla	de E	specifica	ciones té	cnicas de	plataforma	LoV – loT 1.
--	-------	------	-----------	-----------	-----------	------------	--------------

Fotografía de plataforma LoV-loT 1.



• Plataforma LoV – IoT 2

Se dispuso de dos plataformas del mismo modelo. En cada una de ellas, solo se incorpora un sensor de NO₂. El detalle de sus componentes se presenta en la siguiente tabla.

	1 sensor NO ₂ (Alphasense NO2 - B43F)			
	1 sensor de material particulado (PMS5003)			
Sensores incorporados	Temperatura y humedad relativa (Bosh BME 280 Adafruit)			
	Ruido (Gravity – Analog Sound Level Meter)			
Controlador	Ublox – C030 – U201 + placa Ardduino			
GPS	Antena GPS			
Dimensiones	15,8 cm x 29,6 cm x 28,1 cm (largo x ancho x alto)			
Resolución temporal	1 minutos			

Tabla de Especificaciones técnicas de plataforma LoV – IoT 2.

Fotografía de plataforma LoV-loT 2.



ANEXO 3: Ficha Técnica de los sensores NO₂ y SO₂

<u>A</u> s	NC	02-B43F N 4	litrogen Dioxi -Electrode	de Sensor		
ation	Figure 1 NO2-B43F Schematic Diagram					
cific	PERFORMAN	CE Sensitivity Response time Zero current Noise* Range Linearity Overgas limit * Tested with Alpha:	nA/ppm at 2ppm NO ₂ t ₉₀ (s) from zero to 2ppm N nA in zero air at 20°C ±2 standard deviations (ppt ppm NO ₂ limit of performan ppb error at full scale, linea maximum ppm for stable re sense ISB low noise circuit	O ₂ b equivalent) ice warranty ir at zero and 20ppm NO ₂ isponse to gas pulse	-200 to -650 < 80 -80 to +80 15 20 < ±0.5 50	
0	LIFETIME	Zero drift Sensitivity drift Operating life	ppb equivalent change/yea % change/year in lab air, m months until 50% original si	r in lab air ionthly test ignal (24 month warranted)	0 to 20 -20 to -40 > 24	
S	ENVIRONMEN	ITAL Sensitivity @ -20°C Sensitivity @ 40°C Zero @ -20°C Zero @ 40°C	C (% output @ -20°C/output (C (% output @ 40°C/output (nA nA	@ 20°C) @ 2ppm NO ₂ @ 20°C) @ 2ppm NO ₂	60 to 80 95 to 115 0 to 25 -10 to 50	
nical	CROSS SENSITIVITY	O ₃ Filter ca H ₂ S sensitivi NO sensitivi Cl ₂ sensitivi CO sensitivi CO sensitivi C ₂ sensitivi C ₃ H ₄ sensitivi CO ₂ sensitivi Halothane sensitivi sensitivi	pacity (ppm.hr) @ 0.5 ty % measured gas @ 5pp ty % measured gas @ 100 ty % measured gas @ 100 ty % measured gas @ 20p ty % measured gas @ 5% ty % measured gas @ 5%	ppm O_3 pm H_2S pm NO pm Cl_2 pm SO_2 ppm CO ppm H_2 ppm VH_3 Vol CO_2 pppm Halothane	> 500 < -80 < 5 < 100 < -3 < -3 < 0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1 nd	
	KEY SPECIFICATIONS					
lec		Temperature range Pressure range Humidity range Storage period Load resistor Weight	°C kPa % rh continuous months @ 3 to 20°C (store Ω (ISB circuit is recommend g	d in sealed pot) ded)	-30 to 40 80 to 120 15 to 85 6 33 to 100 < 13	

Sensor Alphasense NO2-B4


Alphasense Ltd. For Application Notes visit "www.alphasense.com".

Sensor Alphasense SO2-B4





ANEXO 4: Descripción de fuentes de emisiones y niveles ambientales de NO₂ y SO₂

La recopilación de la presente información tuvo el objeto de sustentar la selección de los sitios de monitoreo. Se analiza las principales fuentes de emisión de la zona y se recopila información sobre la calidad de aire con respecto a los gases NO₂ y SO₂.

El área industrial está compuesta por varias empresas, entre las principales se encuentran:

- 1. **AES GENER:** Central Termoeléctrica con cuatro unidades generadoras de energía a carbón con una potencia eléctrica total de 884 MW.
- 2. **Puerto Ventanas S.A:** Acopio y transferencia de cargas marítimas, y transporte de cargas por vías rodoviarias y ferroviarias.
- Cementos Melón: Fábrica de Cementos. En ella se realizan los procesos de secado, mezcla, molienda y envasado propios del proceso productivo.
- CODELCO: Fundición y Refinería productora de cátodos de Cobre, lingotes de oro y granalla de Plata. Cuenta con una planta de ácido sulfúrico para el control de las emisiones de SO₂ provenientes de los Convertidores El Teniente y Pierce-Smith.
- 5. **OXIQUIM S.A:** Terminal de Gas de descarga graneles líquidos (metanol, estireno, acetato de etilo, etc) y también un establecimiento de molienda de sustancias granulares.
- 6. **GASMAR:** Terminal que se encarga de la descarga y carga gas de los buques, almacenamiento de producto y su despacho hacia el oleoducto de SONACOL.
- 7. **ENAP Quintero:** Terminal en donde se almacenan petróleos crudos provenientes de embarcaciones marinas hacia estanques.
- 8. **GNL Quintero:** Distribuidora y terminal de gas.



Mapa indicativo de localización de industrias.

En las comunas de Quintero y Puchuncaví se ubican 11 estaciones de monitoreo. La instalación de dichas estaciones se debe a la exigencia del Plan de Descontaminación del área industrial, siendo utilizadas para dar seguimiento a los impactos de las fuentes industriales.

La información sobre los niveles ambientales del año 2018 de los gases NO₂ y SO₂ para las estaciones ubicadas en las comunas en cuestión se presentan a continuación.



Gráfico de niveles ambientales de NO₂ para EMCA ubicadas en la Comuna de Quintero, según evolución horaria, semanal y mensual.



Gráfico de niveles ambientales de SO₂ para EMCA ubicadas en la Comuna de Quintero, según evolución horaria, semanal y mensual.



Gráfico de niveles ambientales de NO₂ para EMCA ubicadas en la Comuna de Puchuncaví, según evolución horaria, semanal y mensual.



Gráfico de niveles ambientales de SO₂ para EMCA ubicadas en la Comuna de Puchuncaví, según evolución horaria, semanal y mensual.

ANEXO 5: Guía de fabricante Alphasense para la conversión de la respuesta del sensor a unidades de concentración

La ecuación dada por el fabricante para la conversión de la respuesta cruda del sensor se realiza empleando la siguiente ecuación.

$$Valor (ppb) = \frac{(WE_e - WE_0) - (AE_e - AE_0)}{Sensibilidad}$$

Donde, WE_e es la salida del electrodo de trabajo; WE₀ cero electrónico del electrodo de trabajo; AE_e salida del electrodo auxiliar; AE₀ cero electrónico de electrodo auxiliar. La sensibilidad resulta de la multiplicación entre la sensibilidad del electrodo auxiliar en unidades de nA/ppb con la ganancia del circuito.

Sensibilidad
$$\left(\frac{mV}{ppb}\right) = WE_{sensor}\left(\frac{nA}{ppb}\right) \cdot Ganacia\left(\frac{mV}{nA}\right)$$

ANEXO 6: Métodos estadísticos empleados para la verificación de los supuestos del modelo

Factor de Inflación de Varianza

Si las variables independientes están altamente correlacionadas entre si, se identifica un problema de colinealidad, el cual falta al principio de parsimonia, referido a la construcción de un modelo simple que no contenga ningún parámetro redundante.

La independencia entre las variables explicativas se comprueba al evaluar el Factor de Inflación de Varianza (siglas en inglés *VIF*). El VIF de cada variable explicativa se calcula de la siguiente manera.

$$VIF = \frac{1}{1 - R^2}$$

Donde R^2 es el coeficiente de determinación obtenido de la regresión lineal simple de cada variable explicativa con las demás. Los criterios de definición son: VIF = 1 no existe colinealidad, si 1 < VIF < 5 existe colinealidad moderada en valores no preocupantes y si VIF > 5, hay colinealidad preocupante, en este caso es conveniente eliminar dicha variable explicativa del modelo (Myers, 1990) (Daoud, 2017).

Durbin Watson

La independencia de los residuales se evaluó con la prueba estadística Durbin Watson, la cual identifica la autocorrelación de los datos. Su evaluación es importante debido a que es comúnmente un problema en las series de tiempo (Anderson, 2012). El estadístico de Durbin-Watson (d) solo puede tomar los valores entre 0 - 4. Si d es igual a 2 no existe autocorrelación entre los residual, si es menor a 2 hay evidencia de

correlación serial positiva y si es mayor a 2 los datos están autocorrelacionados negativamente (Ostrom, 1990). Una regla general es que los valores estadísticos de prueba en el rango de 1,5 a 2,5 son relativamente normales. (Field , 2009), sugiere que los valores por debajo de 1 o más de 3 son un motivo de preocupación definitivo.

Breusch-Pagan

La varianza constante de los residuos en un modelo de regresión lineal se evaluó con la prueba estadística Breusch-Pagan que determina la homocedasticidad de los residuos de un modelo de regresión lineal. (Breusch & Pagan, 1979). La hipótesis nula plantea la homocedasticidad de los residuos.

Shapiro-Wilks

La normalidad de los residuos se evaluó con la prueba Shapiro-Wilks. Prueba estadística ampliamente utilizada para el análisis de la distribución de datos. Considera un tamaño de muestra menor a 5000 y su hipótesis nula sostiene la distribución normal de los datos.

Transformación de Box Cox

La transformación de Box Cox está definida como una función continua que varía con respecto a la potencia lambda (λ). La transformación es aplicada solo a la variable dependiente no normal. El valor lambda es el que da como resultado una mejor aproximación de una curva de distribución normal (Osborne, 2010).

Limpieza de datos

Los valores atípicos son identificados utilizando el programa R Project, mediante el comando "studentized residuals", el cual calcula el cociente entre los residuos y la desviación estándar de los residuos, se fija como valor umbral de designación de valor atípico el valor 3. Si el cociente es mayor a 3, el dato será eliminado del análisis (Buzzi-Ferraris & Manenti, 2011).

ANEXO 7: Calibraciones de instrumentos de monitoreo regulatorio presentes en Estaciones de Monitoreo empleadas

En el análisis de las calibraciones de los instrumentos de monitoreo regulatorio consideró las siguientes indicaciones presentes en el D.S 61/08 MINSAL.

- El procedimiento de calibración in situ debe realizarse 1 vez por semana y dar constancia de ello.
- La calibración debe observar la respuesta del analizador a una concentración entre el 80 % y 90 % de su rango de medición y a una muestra de aire puro, libre de contaminantes gaseosos.
- La exactitud máxima permitida entre el patrón y el equipo calibrado es de un 10
 %. Un porcentaje mayor obliga a hacer ajustes.

En el presente análisis no se calcula porcentaje para evaluar la calibración cero. La empresa SGS, encargada de la calibración, mantención y operación de las EMCA en las comunas Quintero y Puchuncaví, informó que los ceros se realizan a una concentración de 1 ppb para los gases de NO y SO₂, por otra parte, la calibración cero para NO_x se realiza con una concentración de 3 ppb.

EMCA La Florida	NO		NOx		
Fecha	% desviación a valor de referencia 500 ug/m ³	Zero [ug/m ³]	% desviación a valor de referencia 800 ug/m ³	Zero [ug/m³]	
05/07/19	9,8	-	9,1	-	
15/07/19	6,7	-	7,3	-	

Tabla de calibraciones realizadas durante el periodo de monitoreo en la EMCA La Florida (01/07/19 – 21/07/19)

EMCA Quintero	SO ₂		NO		NO _x		
Fecha	% desviación a valor de referencia 4000 ug/m ³	Zero [ug/m³]	% desviación a valor de referencia 500 ug/m ³	Zero [ug/m³]	% desviación a valor de referencia 800 ug/m ³	Zero [ug/m³]	
22/07/19	1,8	3,2	3,7	0,6	0,6	2,0	
30/07/19	0,9	3,8	3,2	0,6	0,6	2,0	
07/08/19	1,2	2,8	5,6	0,7	0,6	2,0	
13/08/19	0,8	2,4	3,6	0,9	0,6	2,0	
19/08/08	2,7	0,8	3,8	1,2	0,6	1,8	

Tabla de calibraciones realizadas durante el periodo de monitoreo en la EMCA Quintero (26/07/19 – 21/08/19)

Tabla de calibraciones realizadas durante el periodo de monitoreo en la EMCA Valle Alegre (26/07/19 – 09/09/19)

EMCA Valle Alegre	SO ₂		NO		NOx	
Fecha	% desviación a valor de referencia 4000 ug/m ³	Zero [ug/m³]	% desviación a valor de referencia 500 ug/m ³	Zero [ug/m³]	% desviación a valor de referencia 800 ug/m ³	Zero [ug/m³]
24/07/19	0,3	1,4	4,6	0,6	7,1	0,7
29/07/19	4,1	1,5	4,6	0,6	6,3	4,3
05/08/19	0,5	1,5	4,1	0,7	6,6	2,8
12/08/19	0,6	0,9	0,2	0,9	1,3	3,6
19/08/19	0,1	1,6	7,4	1,2	8,4	3,8
02/09/19	-	-	5,2	0,5	7,6	2,8

EMCA Ventanas	SO ₂		NO		NO _x		
Fecha	% desviación a valor de referencia 4000 ug/m ³	Zero [ug/m³]	% desviación a valor de referencia 900 ug/m ³	Zero [ug/m³]	% desviación a valor de referencia 1500 ug/m ³	Zero [ug/m³]	
25/07/19	1,0	1,0	6,0	0,7	1,1	2,1	
31/07/19	0,1	1,5	4,8	0,7	2,3	2,2	
07/08/19	3,3	0,9	4,6	0,7	3,4	2,3	
16/08/19	2,5	0,7	8,4	0,7	4,5	2,1	
22/08/19	2,5	0,6	9,0	0,7	1,26	2,3	
28/08/19	2,9	1,0	9,1	1,0	0,3	2,6	

Tabla de calibraciones realizadas durante el periodo de monitoreo en la EMCA Ventanas (26/07/19 – 09/09/19)

ANEXO 8: Respuesta de los sensores de temperatura y humedad relativa con respecto a las mediciones ambientales.

En las siguientes gráficas se presenta el comportamiento de los sensores de temperatura y humedad relativa que se encuentran al interior de las tres plataformas en contraste con las mediciones de meteorología realizadas por la estación de monitoreo. Se identifican en la leyenda de los gráficos como X_13, el sensor perteneciente a la Plataforma LoV-loT 2_A , X_29d el sensor perteneciente a la Plataforma LoV-loT 2_B , X_EZE el sensor perteneciente a la Plataforma LoV-loT 1 y X_SINCA las mediciones dadas por la estación de monitoreo (X = T o RH).

Los sensores 29 y EZE no se encuentran directamente en contacto con la atmósfera exterior debido a que la plataforma que los contiene está totalmente cerrada. Por otra parte, la plataforma LoV-IoT 2_A tiene dos orificios laterales permitiendo la circulación de aire al interior de la plataforma, el cual entra en contacto con el sensor 13.



Serie de tiempo con resolución horaria de las mediciones de temperatura (°C) informadas por la estación de monitoreo y los sensores 13, 29 y EZE presentes en las plataformas de bajo costo.



Serie de tiempo con resolución horaria de las mediciones de humedad relativa (%) informadas por la estación de monitoreo y los sensores 13, 29 y EZE presentes en las plataformas de bajo costo.

ANEXO 9: Pruebas estadísticas que verifican los supuestos de los modelos ajustados.

En las siguientes tablas se identifican las pruebas estadísticas de la siguiente forma:

Identificación	Supuesto	Prueba estadística		
Sp	Normalidad	Shapiro Wilk		
Вр	Homocedasticidad	Breusch-Pagan		
DW Independencia de residuos		Durbin Watson		
VIF	Colinealidad	Factor de inflación de varianza		

Campaña en EMCA La Florida.

NO2-B4 01									
Madala	Número	Valores	S n	Pn			VIF		
wodelo	de datos	Atípicos	Sp	вр	Dvv	β_{NO2_WE}	$\beta_{Tsensor}$	$\beta_{RH_{AMB}}$	
А	103	2	0,10	0,13	1,11	1,51	1,18	1,41	
В	171	0	0,15	0,30	1,03	1,40	1,21	1,63	
С	94	0	0,61	0,20	1,23	1,32	1,24	1,56	
NO2-B4 53									
А	103	0	0,51	0,056	1,07	1,34	1,18	1,27	
В	171	1	0,62	0,14	1,13	1,30	1,22	1,53	
С	94	3	0,28	0,92	1,01	1,68	2,14	1,39	
NO2-B4	13								
А	95	15	0,07	0,45	0,97	1,25	1,51	1,22	
В	202	23	0,06	0,08	1,07	1,30	1,02	1,32	
С	105	1	0,55	0,52	1,13	1,22	1,89	1,62	

NO2-B4 29								
А	113	17	0,08	0,20	1,51	1,48	1,35	1,35
В	189	5	0,34	0,16	1,44	1,40	1,16	1,59
С	97	1	0,17	0,32	1,70	1,24	1,76	1,66

Campaña en las EMCA Valle Alegre, Ventanas y Quintero

NO2-B4 29 : Ventanas									
Madala	Número	Valores	S .	Pn			V	IF	
Modelo	de datos	Atípicos	Sþ	ър	Dvv	β_{NO2_WE}	β_{NO2_AE}	$\beta_{Tsensor}$	$\boldsymbol{\beta}_{RH_{AMB}}$
А	176	16	0,57	0,19	1,14	1,43	1,38	1,05	1,05
В	296	28	0,41	0,06	1,03	1,565	1,25	1,35	1,34
С	223	21	0,17	0,48	1,15	2,256	1,324	2,21	1,171
NO2-B4 13 : Valle Alegre									
А	358	13	0,21	0,11	1,02	1,40	1,15	1,42	1,09
В	210	25	0,42	0,07	0,98	1,57	1,25	1,35	1,34
С	182	25	0,11	0,65	1,27	2,14	1,23	1,83	1,19
NO2-B4	01 : Quinte	ero							
А	162	29	0,30	0,37	1,30	1,22	-	1,13	1,11
В	178	21	0,05	0,24	1,17	2,02	-	1,88	1,21
С	91	4	0,75	0,19	1,52	1,97	-	2,01	1,27

NO2-B4 53 : Quintero									
А	118	18	0,51	0,83	1,24	1,30	-	1,31	1,01
В	200	29	0,05	0,14	1,41	2,09	-	2,12	1,14
С	98	18	0,41	0,51	1,44	2,08	-	2,09	1,20

SO2-B4	SO2-B4 61 : Quintero								
Modelo	Número	Valores	Sn	Bn	DW		VIF	-	
Widdeld	de datos	Atípicos	Sp	Бр	DVV	β_{NO2_WE}	$\beta_{T sensor}$	$\beta_{RH_{AMB}}$	
А	141	25	0,22	0,05	1,01	1,29	1,21	1,47	
В	200	29	0,20	0,55	1,47	1,01	1,39	1,39	
С	90	9	0,70	0,71	1,54	1,08	1,34	1,23	
SO2-B4 6	62 : Quinte	ero							
А	162	29	0,29	0,05	1.02	1,10	1,19	1,27	
В	178	21	0,28	0,20	1,72	1,04	1,37	1,42	
С	91	4	0,26	0,08	1,90	1,12	1,45	1,31	

ANEXO 10: Cuadros comparativo de métricas de evaluación con otros

estudios y modelos

Alphasense NO2-B4

Cuadro comparativo de estadísticas de evaluación para sensores utilizados en el presente trabajo y otros cuatros estudios publicados que evaluaron los sensores electroquímicos Alphasense NO2-B4.

	Resolución temporal [min]	Número datos	R2	RMSE [µg/m3]	MAE [µg/m3]
Presente trabajo	60	526 - 575	0,80 – 0,86	4,50 – 5,79	3,53 - 4,27
Cross et al., 2017	5	25.489	0,69	4,56	3,45
Castell et al., 2017	15	6.912	0,24	30,27	-
Zimmerman et al., 2017	15	2.304	0,67	-	3,48
Mijling et al., 2018	60	1.204	0,3 – 0,7	3,69 – 14,61	-

Cuadro comparativo de métricas resultantes de aplicación del modelo de regresión lineal en contraste a el modelo de redes neuronales artificiales para los sensores ubicados en Valle Alegre y Ventas.

	Modelo	Resolución Temporal [min]	R ²	RMSE [µg/m³]	MAE [µg/m³]
:-B4 13	Regresión Lineal Múltiple	60	0,69	2,251	1,495
Red Neuronal		60	0,67	2,04	1,38
B4 29	Regresión Lineal Múltiple	60	0,63	2,621	2,023
NO2	Red Neuronal	60	0,7	2,72	1,90

Alphasense SO2-B4

Cuadro comparativo de estadísticas de evaluación para sensores utilizados en el presente trabajo y un estudio publicado donde se evaluó sensores electroquímicos Alphasense SO2-B4.

Sensor	Resolución Temporal [min]	Números datos	R ²	RMSE [µg/m³]	MAE [µg/m³]
Presente trabajo	60	184	0,98 - 0,99	17,1 -14,1	6,4 - 7,1
Hagan et al., 2018	5	60.686	0,99	7,1 – 15,8	4,8 – 10,3

ANEXO 11: Costos de sensores Alphasense e instrumentos referenciales.

Los valores reportados fueron extraídos de cotizaciones realizadas a proveedores. No se consideran los costos operacionales, de calibración y mantención relacionados al funcionamiento de una estación de monitoreo de calidad del aire.

En la siguiente tabla se muestran los costos de una plataforma de monitoreo de gases de bajo costo.

	Especificaciones	Costo USD			
Sensores					
Sensor NO2-B4 4 electrodos	Alphasense	207			
Sensor SO2-B4 4 electrodos	Alphasense	207			
Sensor temperatura, humedad relativa y presión	Bosh BME 280 Adafruit	20			
Electrónica					
Fuente de poder	-	50			
GSM/GPS (incluye antena, tarjeta SIM y suscripción a señal internet)	Ublox – C030 – U201 + placa Ardduino	200			
Varios					
Caja protectora	-	70			
	TOTAL	754			

Tabla de costos de plataforma de bajo costo que incorpora sensores deNO2 y SO2

A continuación, se presenta los costos asociados a la instalación y equipamiento

de una estación de monitoreo de calidad del aire Tipo de la red de monitoreo de la Región

Metropolitana de Santiago de Chile. En este caso, solo se exponen los costos de los instrumentos de monitoreo de los gases involucrados en el presente estudio (NO₂ y SO₂). Por otra parte, es relevante mencionar que los costos presentados fueron cotizados en el año 2018, a pesar de no ser actuales permiten estimar los costos de una instalación de monitoreo.

	Especificaciones	Costo USD				
Monitor de gases						
Analizador de óxidos de nitrógeno (NO; NO ₂ ; NO _x)	API T200	14.000				
Analizador de dióxido de azufre (SO ₂)	API T100	16.000				
Instalación de estación de monitoreo						
Costo de estación diseñada para cumplir con regulación US-EPA	ATCO	25.000				
Aire condicionado	Fujitsu	1.650				
Rack	Gilkon	2.000				
Modem 3G	Digi WR44-R	1.400				
Instalación eléctrica		16.000				
Equipamiento meteorológico	MetOne 50.5, vaisala HMP155E	16.000				
Datalogger	ARK 336Of, Digi CPTS- 4MW-R	5.000				
Gases de calibración		2.000				
Sistema de muestreo	Cristalería personalizada	1.000				
	TOTAL	100.050				

Tabla de costos de instalación estación de monitoreo de calidad del aire referencial.