



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

**“EVALUACIÓN OPERACIONAL DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS DE BAJO
COSTO BASADOS EN LA TECNOLOGÍA IoT, PARA EL MONITOREO DE OZONO
TROPOSFÉRICO EN ZONAS URBANAS CONTAMINADAS.”**

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

Pamela Maureen Ayala Cruz

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

Profesor Patrocinante: Dr. Richard Toro A.

Santiago de Chile,

Enero 2023.

UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE
CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la **Srta. Pamela Maureen Ayala Cruz.**

“EVALUACIÓN OPERACIONAL DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS DE BAJO COSTO BASADOS EN LA TECNOLOGÍA IoT, PARA EL MONITOREO DE OZONO TROPOSFÉRICO EN ZONAS URBANAS CONTAMINADAS.”

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

Directora de Seminario de Título:

Dra. Yeanice Vásquez Pino

Profesor Patrocinante:

Dr. Richard Toro Araya

Comisión Revisora y Evaluadora:

Dr. Mauricio Canales Andrades

Dr. Rodrigo Seguel Albornoz

Santiago de Chile, Enero 2023.

Dedicado a mis tres grandes amores,
Abuelita Inés, Mamá y Papá.

BIOGRAFÍA



Al describirme lo primero que viene a mi mente es que soy la mayor de tres hermanas, criada por mi valiente abuelita Inés, e hija de las personas más inteligentes y graciosas que he conocido, Rosa y David. Nací en la ciudad de Los Andes, donde subir el cerro, pasear en la alameda, ver la casa blanca gigante abandonada y jugar con muñecas era mi hobby. Durante mi etapa escolar desarrollé el cariño por estudiar y aprender, gracias a la graciosa forma en que mi mamá me ayudaba a entender, generando un especial interés por las matemáticas y la química, que me llevaron a elegir inicialmente carreras como geología, y posteriormente química ambiental.

A lo largo de mi etapa universitaria comprendí que compartir el conocimiento entre compañeras es más importante que una calificación, que entre mujeres nos potenciamos y aplaudimos nuestros logros, que las féminas docentes se entregaban completamente a sus alumnos y que es importante enseñar con amor y humildad.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a cada persona que me ayudó, escuchó y acompañó en este largo proceso.

Inicialmente me gustaría agradecer a la Dra. Yeanice Vásquez por sus sabios consejos y darme la oportunidad de desarrollar este trabajo en Airflux SpA. Agradecer a Rodrigo Donoso por su paciencia y ayuda constante durante este proceso, por siempre responder a mis dudas y especialmente agradecerle por su compañía durante la participación en el congreso. En general, al equipo Airflux por brindarme apoyo y confianza durante el desarrollo práctico y en terreno de este trabajo. Adicionalmente al Dr. Richard Toro, por su voluntad y ayuda como patrocinante, otorgando tranquilidad en el proceso.

Agradezco a las docentes que fueron una motivación durante mi etapa universitaria, especialmente a Marcela Urzúa por sus conversaciones y consejos, a María Cecilia Rojas por sus dinámicas y completas cátedras, a Mitza González por darme la oportunidad de participar como ayudante de laboratorio, y finalmente a Fallon Nacaratte y Mercedes Becerra por abrirme un espacio dentro del laboratorio de química analítica para desarrollar mi unidad de investigación, brindando todos sus conocimientos y consejos en el proceso, y haciéndome sentir acogida y capaz dentro del laboratorio.

Agradecer a Carol Salazar y Macarena Vidal, por acompañarme en este proceso, por las amanecidas estudiando, por los consejos de vida y de seminario, y especialmente por reglarme risas sinceras, que ayudaron a sobrellevar esta estresante etapa de término. Junto a ellas, agradecer a mis amigas de universidad Katy, Cami, Jony, Damy, Poly, y a mis tres Coni, por los largos días de estudio y grandes risas.

A mis amigas de infancia y primas, las cuales me apoyaron siempre, que entendieron mis ausencias, me brindaron espacio cuando lo necesité, y me recibieron con los brazos abiertos cuando pude acompañarlas.

Agradecer a mi familia, a mis hermanas Paulina y Javiera por las risas hasta llorar, por los consejos dados, por la confianza que depositan en mí y el amor de hermana incondicional. A mi abuelita, por cuidarme con inmenso amor, por sus caricias y su exquisita comida, que siempre estará en mi corazón. A mamá y papá, por amarme ante todo, por perdonar mis fallas, por apoyarme incondicionalmente, por esperarme y darme ánimos de finalizar esta etapa, y por siempre creer en mí.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xiv
I INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.1.1 Fotoquímica de la formación de ozono en la troposfera.....	3
1.2 Antecedentes Específicos	7
1.2.1 Sistema de Monitoreo Ambiental en Región Metropolitana y Región de Valparaíso.	7
1.2.2 Sistema de Monitoreo Alternativo Basado en Sensores Electroquímicos de Bajo Costo.....	8
1.2.3 Métodos de Evaluación del Rendimiento de Sensores Electroquímicos de Bajo Costo.....	10
1.3 Objetivo General.....	12
1.4 Objetivos Específicos	13
II METODOLOGÍA.....	14
2.1 Funcionamiento de equipos utilizados.	15
2.1.1 Funcionamiento remoto de nodo sensores por Internet of Things – IoT .	15
2.1.2 Sensores electroquímicos Alphasense de dióxido de nitrógeno (NO ₂ -A43F) y gases oxidantes (OX-A431).....	16
2.1.3 Equipo de medición de O ₃ equivalente Thermo Environmental 49i.....	22
2.1.4 Equipo de medición referencial de NO ₂ Thermo Fisher Scientific 42i.....	23

2.2	Actividades en terreno.....	24
2.2.1	Campaña de monitoreo en Región Metropolitana.....	25
2.2.2	Campaña de monitoreo en Región de Valparaíso.	29
2.3	Transformación de la señal eléctrica cruda a unidades de concentración.....	34
2.3.1	Modelo de regresión múltiple.....	35
2.3.2	Elección de variables predictivas para el modelo de regresión múltiple. .	38
2.4	Análisis de los datos.	40
2.4.1	Procesamiento de datos.....	41
2.4.2	Métricas de evaluación del rendimiento del modelo.....	41
2.4.3	Métricas de evaluación del rendimiento de sensores de bajo costo de ozono según la EPA.	43
III	RESULTADOS Y DISCUSION.	47
3.1	Diseño de campaña de monitoreo.	47
3.2	Elección del modelo de ajuste de la señal de salida de sensores electroquímicos.....	50
3.2.1	Campaña temporada otoño- invierno, y verano en la comuna de Las Condes en Región Metropolitana.....	50
3.2.2	Campaña temporada verano en localidad de Los Maitenes y Valle Alegre en Región de Valparaíso.	64
3.3	Evaluar el desempeño de los sensores de ozono, por medio de la comparación de sus mediciones, con las realizadas por instrumentos equivalentes dispuestos en	

estaciones referenciales de monitoreo de calidad del aire en las distintas zonas de estudio.	73
3.3.1 Evaluación de desempeño de sensores según guía de sensores de aire desarrollada por la EPA, en Las Condes en Región Metropolitana en temporada otoño – invierno, y verano.....	73
3.3.2 Protocolos de prueba de rendimiento, métricas y valores objetivo para sensores de aire de ozono según la EPA para campaña verano en Las Condes. 80	
3.3.3 Evaluación de desempeño de sensores según guía de sensores de aire desarrollada por la EPA para Campaña en temporada verano en localidad de Los Maitenes y Valle Alegre en Región de Valparaíso.	83
IV CONCLUSIONES.....	88
V BIBLIOGRAFÍA.....	92
VI ANEXO.....	104

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Objetivos de rendimiento sugeridos para la clasificación de uso de sensor por la EPA. Fuente: (Ron Williams et al., 2014)	11
Tabla 2. Resumen de Métricas de Rendimiento y Valores Objetivo. Fuente : (Duvall et al., 2021)	12
Tabla 3. Reacciones electroquímicas en sensores de bajo costo. Fuente: (Alphasense Ltd., 2009)	19
Tabla 4. Información de Instalación de nodo sensores	28
Tabla 5. Imágenes de sitios de monitoreo y equipos utilizados.....	29
Tabla 6. Información de instalación de nodo sensores.	32
Tabla 7. Imágenes de sitios de monitoreo y equipos utilizados.....	33
Tabla 8. Tipos de modelos de ajuste y sus características principales.....	34
Tabla 9. Coeficientes de correlación de Spearman, y valores de significancia de las variables explicativas y la variable respuesta de ozono equivalente [ppb] para el sensor ID 99.....	54
Tabla 10. Correlación de Spearman entre máximos de ozono equivalente con radiación y temperatura medida en la estación Las Condes.	56
Tabla 11. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de otoño en Las Condes.....	62
Tabla 12. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM.	63
Tabla 13. Coeficientes de correlación de Spearman, y valores de significancia de las variables explicativas y la variable respuesta de ozono equivalente [ppb].	67
Tabla 14. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de verano en Valle Alegre y Los Maitenes.....	71

Tabla 15. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM.	72
Tabla 16. Métricas de evaluación para rendimiento del modelo para los sensores ID 97,98 Y 99.	74
Tabla 17. Informe de prueba para rendimiento de sensores de bajo costo de ozono, correlación sensores - métodos equivalentes.	81
Tabla 18. Informe de prueba para rendimiento de sensores de bajo costo de ozono, precisión sensor- sensor.	81
Tabla 19. Métricas de evaluación del rendimiento del modelo para los sensores ID 97 y 99.	83
Tabla 20. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM Campaña otoño-invierno.	148
Tabla 21. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM Campaña verano.	148

INDICE DE FIGURA

Figura 1. Esquema representativo de metodología aplicada.....	14
Figura 2. Estructura interna y hardware de nodo sensor.....	15
Figura 3. Diagrama del funcionamiento de sensores IoT. Fuente: Elaboración propia..	16
Figura 4. a) Sensores NO ₂ -A43F y OX-A431. b) Diagrama esquemático de sensor OX-A431. Nota: Adaptado de OX-A431 Oxidising Gas Sensor Ozone + Nitrogen Dioxide 4-Electrode, Alphasense, 2019. Fuente: (Alphasense Ltd., 2019)	17
Figura 5. Celda electroquímica de sensores. Nota: adaptada de How electrochemical gas sensor work, Alphasense, 2007. Fuente: (Alphasense, 2007).....	18
Figura 6. Curva corriente - voltaje. Fuente : (Alphasense, 2007)	19
Figura 7. Diagrama pictórico que muestra los cambios de concentración en la superficie del electrodo. Fuente : (Holler & Crouch, 1982)	21
Figura 8. Rosas de vientos para el monitoreo de ozono en la comuna de Las Condes. a) y b) representan condiciones de viento durante el día y la noche respectivamente para la temporada cálida. c) y d) representan condiciones de viento durante día y noche respectivamente para la temporada fría.....	26
Figura 9. Rosas de vientos del periodo anual para el monitoreo de ozono en estaciones referenciales de Quintero, Centro Quintero, Loncura, estación Sur, Los Maitenes, y Valle Alegre a) y b) representan condiciones de viento durante el día y la noche respectivamente, para la temporada cálida.....	30
Figura 10. Concentraciones de ozono ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$) por estación de monitoreo años 2000-2006. A partir de datos de CONAMA RM (Fuente: (Lavado Sepulveda, 2012).	48

Figura 11. Distribución espacial de la concentración máxima media anual de ozono para el año 1999. Se indican la posición de las estaciones de la Red MACAM y el límite de la ciudad. (Fuente : (R. G. . Morales, 2006).	48
Figura 12. Esquema representativo de campaña de monitoreo.	50
Figura 13. Variación temporal de señales crudas de sensores con respecto a temperatura y concentración de ozono equivalente. a) Campaña otoño-invierno Las Condes, b) Campaña verano Las Condes.	52
Figura 14. Representación gráfica de las señales crudas de electrodos de trabajo (WE) y electrodos auxiliares (AE) correspondientes al sensor ID 99	53
Figura 15. Variación temporal de radiación, temperatura y ozono equivalente [ppb]....	56
Figura 16. Gráficas de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por sensor ID 99, considerando la temperatura como tercera variable. a) Campaña otoño- invierno, b) Campaña Verano.	57
Figura 17. Representación por rangos de temperatura de sensor ID 99.	59
Figura 18. Correlación de Spearman entre los Sensores con ID 97, ID 98, e ID 99.	61
Figura 19. Variación temporal de señales crudas de sensores con respecto a temperatura y concentración de ozono equivalente. a) Estación Valle Alegre (sensor ID 97), b) Estación Los Maitenes (sensor ID 99).	65
Figura 20. Gráfica de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por el sensor electroquímico, considerando la temperatura como tercera variable.	68
Figura 21. Representación por rangos de temperatura de sensor ID 97 y 99.	69
Figura 22. Distribuciones semanales de concentraciones de ozono [ppb]	75
Figura 23. Distribución diaria de las concentraciones de ozono [ppb]. a) Campaña otoño – invierno, b) Campaña verano.....	79

Figura 24. Variación temporal para los datos totales modelados de cada sensor y medidas de concentración de ozono equivalentes.....	82
Figura 25. Distribuciones semanales de concentraciones de ozono [ppb]	84
Figura 26. Distribución diaria de las concentraciones de ozono [ppb]	85
Figura 27. a) Distribución horaria de SO ₂ para las localidades de Los Maitenes y Valle Alegre, b) Mapa de rosas de vientos para el periodo de duración de la campaña de monitoreo para Los Maitenes y Valle Alegre (Fuente: Elaboración propia).....	86
Figura 28. Gráficas de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por cada sensor electroquímico, considerando la temperatura como tercera variable.	129
Figura 29. Gráficas de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por cada sensor electroquímico, considerando la temperatura como tercera variable.	131

RESUMEN

Los sensores de bajo costo corresponden a tecnología no regulatoria, y son utilizados para el monitoreo de la calidad de aire permitiendo ampliar las redes de monitoreo referenciales debido a su bajo valor y tamaño compacto, facilitando la identificación de puntos críticos de contaminación, y su dispersión. A pesar de su importancia, la calidad de los datos para estas tecnologías es variable y no existen objetivos de rendimiento que los usuarios de estas tecnologías puedan utilizar para evaluar los dispositivos, por lo que la Agencia de Protección Ambiental (*siglas en inglés EPA*) proporciona un enfoque estándar que permite probar el rendimiento de los sensores de aire de ozono.

En este estudio se utilizaron sensores electroquímicos Alphasense (ID 97, ID 98 e ID 99), para el monitoreo de ozono troposférico, los cuales funcionan como un par, es decir, un sensor de NO_2 (NO2-A43F) y otro de gases oxidantes (OX-A431), permitiendo obtener la concentración de O_3 al sustraer ambas señales. Para evaluar su rendimiento se realizaron dos campañas de monitoreo en Las Condes, una en temporada otoño-invierno, y otra en verano. Posteriormente los sensores se trasladaron a dos localidades de la Región de Valparaíso, Los Maitenes y Valle Alegre, correspondiente a una campaña en temporada de verano. Los datos en voltaje recopilados durante estas campañas fueron divididos en datos de prueba (30%) y entrenamiento (70%), estos últimos separados en rangos de temperatura, seleccionados según el primer y tercer cuartil, y transformados a unidades de concentración (ppb) por medio de un modelo de regresión lineal múltiple (RLM), el cual correspondió a una ecuación lineal con la variable respuesta en forma logarítmica para los datos recopilados en la campaña de Las Condes en verano y para datos de campaña de verano en Los Maitenes; mientras que para la campaña en Las Condes en otoño y en Valle Alegre en verano se utilizó una ecuación

lineal múltiple sin transformaciones. Dentro de los supuestos interpuestos por el modelo, la homocedasticidad fue violada por los datos de entrenamiento obtenidos en todas las campañas realizadas. En tanto, a partir de los datos de prueba se probaron las métricas estadísticas para la evaluación del modelo según la EPA, determinándose que solo en Las Condes para la campaña en verano los sensores servirían para educación e información del estado del contaminante, ya que presentan un sesgo inferior al 50 % (ID 97: 27.1%; ID 98: 35.2%; ID 99: 33.1%). Finalmente, se evaluó el desempeño de los sensores de aire de ozono, específicamente para aplicaciones de monitoreo informativo y complementario no regulatorio en ambientes exteriores fijos para la campaña de verano en Las Condes, determinando que los sensores de bajo costo de ozono no cumplen con este rendimiento propuesto por la EPA, ya que el parámetro de error (RMSE) que está dentro de los parámetros que evalúan correlación sensor- métodos equivalentes y que proporciona la mejor indicación del rendimiento del sensor listo para usar, es superior al estipulado (RMSE EPA: 5 ppb; RMSE sensores: 6.04 ppb).

ABSTRACT

Low-cost sensors correspond to non-regulatory technology, and are used to monitor air quality, allowing the expansion of referential monitoring networks due to their low value and compact size, facilitating the identification of critical pollution points and their dispersion. Despite their importance, the quality of data for these technologies is variable and there are no performance targets that users of these technologies can use to evaluate devices, so the Environmental Protection Agency (EPA) provides a standard approach that allows testing the performance of air with ozone sensors.

In this study, Alphasense electrochemical sensors (ID 97, ID 98 and ID 99) were used to monitor tropospheric ozone, which work in pairs, that is a NO₂ sensor (NO₂-A43F) and another oxidizing gas sensor. (OX-A431), allowing the concentration of O₃ to be obtained by subtracting both signals. To evaluate their performance, two monitoring campaigns were carried out in Las Condes, one in the autumn-winter season and the other in summer. Subsequently, the sensors were transferred to two locations in the Valparaíso Region, Los Maitenes and Valle Alegre, corresponding to a campaign in the summer season. The voltage data collected during these campaigns were divided into test data (30%) and training data (70%), the latter separated into temperature ranges, selected according to the first and third quartiles, and transformed into concentration units (ppb), using a multiple linear regression model (RLM), which corresponded to a linear equation with the response variable in logarithmic form, for the data collected in the summer campaign of Las Condes and for the data of the summer campaign in Los Maitenes; while for the campaign in Las Condes in autumn and in Valle Alegre in summer, a multiple linear equation without transformations was used. Within the assumptions made by the model, homoscedasticity was violated by the training data obtained in all the campaigns carried out. Meanwhile, based on the test data, the statistical metrics for the evaluation of the model according to the EPA were tested, determining that only in Las Condes for the summer campaign the sensors would serve for education and information on the status of the pollutant, since that present a bias of less than 50% (ID 97: 27.1%; ID 98: 35.2%; ID 99: 33.1%). Finally, the performance of ozone sensors in air was evaluated, specifically for informative and complementary non-regulatory monitoring applications in outdoor fixed environments for the summer campaign in Las Condes, determining that low-cost ozone sensors do not meet this requirement. performance proposed by the EPA, since the error parameter (RMSE) that is within the parameters

that evaluate the sensor-equivalent correlation methods and that provides the best indication of the performance of the sensor out of the box, is higher than that stipulated (RMSE EPA: 5 ppb, Sensors RMSE: 6.04 ppb).

I INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

La contaminación atmosférica implica la presencia de elementos contaminantes en la atmósfera que alteran su composición y que, desde un punto de vista antropocéntrico, afectan la salud o el bienestar humano, además de afectar a cualquier componente del ecosistema. Estos contaminantes son clasificados en primarios, cuando están presentes tal como fueron emitidos, y secundarios, cuando se forman a partir de los primarios por una reacción química en la atmósfera, como es el caso del ácido sulfúrico, ácido nítrico, y ozono (R. G. Morales, 2006). La existencia de contaminantes primarios químicamente reactivos en presencia de la luz solar, como radicales libres, compuestos orgánicos volátiles, de ahora en adelante COV, dióxido de nitrógeno y óxido de nitrógeno, de ahora en adelante NO_2 y NO respectivamente, dan lugar a contaminantes secundarios, formando la denominada contaminación fotoquímica, siendo el ozono troposférico, de ahora en adelante O_3 , un gas fuertemente oxidante y el principal componente, por lo cual se ha tomado como indicador de este tipo de contaminación (Donoso Silva, 2012; Schmitz & Coper, 2008). El O_3 es considerado como producto ambivalente según su distribución vertical, siendo su función protectora en la estratósfera, encontrándose distribuido entre los 15 y 50 Km de altura con un máximo sobre los 22 km (Velázquez de Castro González, 1997), concentrando esta capa el 90 % del O_3 atmosférico total, y donde se encuentra la denominada capa de ozono, la cual tiene la función de proteger contra la radiación solar ultravioleta, absorbiendo las

fracciones UVB y UVC de esta, previniendo efectos graves como cáncer de piel y efectos a sistemas vivos en la biósfera. Mientras que, en la tropósfera, se concentra el 10% del O_3 y se presenta como un contaminante dañino que trae consigo efectos negativos a materiales, vegetación, ambientales y de salud (ver Anexo 1), siendo un potente oxidante atmosférico (Donoso Silva, 2012; Seguel et al., 2018). A nivel troposférico, existen tres factores que contribuyen al **aumento** en las concentraciones de O_3 , siendo en primer lugar la radiación solar, ya que, favorece las reacciones de formación activadas por la luz solar que involucran COV, además de reacciones no lineales como las fotoquímicas de óxidos de nitrógeno (NO_x), en segundo lugar elevadas temperaturas que aumentan las velocidades de reacción e incrementan la emisión de precursores de O_3 como COV, y en tercer lugar su dinámica dominada por el transporte aéreo masivo desde regiones donde se emiten precursores, a las regiones donde ocurre la exposición (*Análisis: Contaminación Secundaria En Chile | (CR)2 | Centro de Ciencia Del Clima y La Resiliencia - CR2*, n.d.; Ripoll et al., 2019). Recientemente se ha estimado un nivel de fondo de ozono entre 20 a 50 ppb según la latitud y estación, mayores a las concentraciones medidas a comienzos de siglo de 10 ppb correspondientes a una atmosfera limpia, constatándose un aumento anual de las concentraciones de O_3 aproximado del 1 al 2%, atribuido principalmente a procesos antrópicos (Velázquez de Castro González, 2014). En atmósferas urbanas las proporciones de mezcla de ozono suelen ser mayores debido a la mayor emisión de COV por parte de combustibles fósiles, emisiones evaporativas, procesos de combustión y fuentes biogénicas (Goldstein & Galbally, 2007), y mayores emisiones de NO_x , principalmente por vehículos de motor en el sector de transporte. Dado lo anterior, se presta especial atención en dos zonas altamente contaminadas, la ciudad de Santiago, ubicada en la Región Metropolitana, capital y principal urbe de Chile, en donde su principal conflicto radica en la emisión de

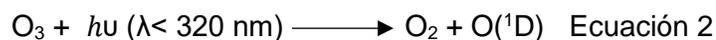
NOx debido al aumento del uso de automóviles a motor, por el crecimiento de área urbana y la mala calidad de transporte público (Ureta Icaza, 2009); y las comunas de Quintero, Puchuncaví, ubicadas en la región de Valparaíso, las cuales se ven afectadas por la emisión de COV, y SOx, por parte de la operación de 19 empresas dedicadas a procesos relacionados con almacenamiento y transporte de combustibles y sustancias químicas, generación de energía, fundición y refinería de cobre, entre otros (Fundación Terram, 2018).

1.1.1 Fotoquímica de la formación de ozono en la troposfera.

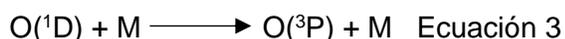
La generación de ozono troposférico implica una serie de reacciones no lineales con la presencia de precursores como COV y NOx, proceso que se inicia por la reacción de radical hidroxilo (OH) con COV, favorecidas por condiciones meteorológicas idóneas, como radiación para su formación.

1.1.1.1 Producción del Radical OH en la troposfera.

El radical OH es considerado uno de los agentes oxidante más poderosos de la troposfera, ya que otros oxidantes abundantes como O₂ y O₃, poseen altas energías de enlace y generalmente no reaccionan, excepto con ciertos radicales. Su formación se realiza a partir de la fotólisis de O₃, la cual produce átomos de oxígeno en estado fundamental (O) y singlete excitado (O(¹D))).

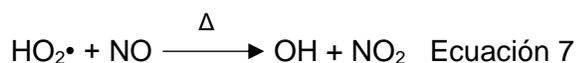


La transición de oxígeno atómico singlete excitado ($O(^1D)$) a oxígeno atómico basal está prohibida, por lo que $O(^1D)$ colisiona con especies que conforman el aire (M), eliminando su exceso de energía, pasando a su estado fundamental $O(^3P)$. Análogamente, y siguiendo con la reacción de Ecuación 2, $O(^1D)$ reacciona con una molécula de agua, produciendo dos radicales OH según:



La reacción de Ecuación 4, es la única en fase gaseosa capaz de romper el enlace H-O, de la molécula de agua (H_2O) (Seinfeld & Pandis, 1990).

El radical OH además posee fuentes directas de formación en atmósferas contaminadas, por medio de la fotodisociación de ácido nitroso ($HONO$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), además de una descomposición térmica de radicales hidroxiperóxilos ($HO_2\bullet$) (R. G. Morales, 2006), siendo:



Ecuación 7, es denominada como la tasa de producción de O_3 y está relacionada con ciclos atmosféricos como los de NO_x y COV. Por lo que, cada vez que ocurre esta reacción, se produce una molécula de O_3 adicional a medida que la molécula de NO_2 resultante se fotoliza.

1.1.1.2 Fotoquímica de NO_x

El NO₂ se caracterizan por formarse en procesos de combustión a altas temperaturas como aquellas que se dan en motores de vehículos y plantas eléctricas. Este se disocia en presencia de radiación solar de longitudes de onda inferiores a 424 nm, según:



A partir de la Ecuación 3, se tiene que el átomo de oxígeno en estado fundamental O(³P) da origen a moléculas de O₃ como:



Análogamente, el ozono puede ser consumido por:



Por otro lado, se tiene que el NO₂ formado en Ecuación 7, por medio de compuestos emitidos en atmosferas contaminadas, participa en el ciclo fotoquímico como:



Finalmente, la terminación de la cadena ocurre cuando el OH y el NO₂ reaccionan para formar ácido nítrico (HNO₃) como sigue:



Esta reacción elimina tanto al radical OH, como al NO_x del ciclo fotoquímico.

1.1.1.3 Fotoquímica de los COV

La reactividad de los COV está basada en su interacción con el radical hidroxilo (OH), formando radicales peróxidos (RO₂•) (Lavado Sepulveda, 2012), de acuerdo con:



El radical RO₂• puede reaccionar con NO para dar formación a NO₂, y un radical orgánico (RO•), según:

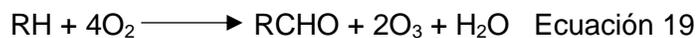


El NO₂ generado participa en el ciclo fotoquímico por medio de las Ecuaciones 8 y 9 en tanto, el radical RO• reacciona con O₂ generando un ácido carboxílico y un radical HO₂•, el cual reacciona nuevamente para dar formación a una nueva molécula de NO₂, como:



El NO₂ generado en Ecuaciones 16 y 18, se fotoliza para dar origen a dos moléculas de O₃, por medio de las Ecuaciones 8 y 9.

Finalmente, la oxidación atmosférica de COV en presencia de NO_x, se expresa como una sumatoria de las Reacciones 15, 16, 17 y 18, junto a Ecuaciones 8 y 9 (R. G. Morales, 2006), según:



1.2 Antecedentes Específicos

1.2.1 Sistema de Monitoreo Ambiental en Región Metropolitana y Región de Valparaíso.

La Región Metropolitana es el mayor centro urbano del país, el cual fue declarado en 1996, mediante D.S. N° 131/96, Zona Saturada por O₃, material particulado respirable (MP10), partículas en suspensión y monóxido de carbono (CO), y zona latente por elevados niveles de NO₂, por lo cual en 1997 se estableció un Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA), gracias al cual para el año 2017, esta región no se encontraba en condición de saturación para NO y CO; en cambio la situación se mantuvo en condiciones de saturación para MP10, O₃, y material particulado fino respirable (MP2,5), reformándose por medio del D.S. N° 31/2017 del Ministerio de Medio Ambiente, con el objetivo de dar cumplimiento a las normas primarias de calidad ambiental de aire vigentes en un plazo de 10 años (Ministerio del Medio Ambiente, 2017). Para gestionar el cumplimiento de las disposiciones del PPDA, son utilizadas las estaciones de monitoreo de calidad del aire a cargo del Estado, las cuales deben emplear instrumentos de medición de contaminantes atmosféricos incluidas en la lista de Métodos Denominados de Referencia y Equivalentes publicada por la agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Ministerio de Salud, 2011), estando la medición de contaminantes a cargo de la Red de Monitoreo Automática de Contaminantes Atmosféricos (MACAM- 3), la cual cuenta con 11 estaciones monitoras clasificadas como Estaciones de Monitoreo con Representatividad Poblacional (EMRP), dentro de las cuales 8 son utilizadas para la evaluación de datos de O₃ siendo estas Las Condes (EMM), La Florida (EML), Pudahuel (EMO), El Bosque (EMQ), Independencia (EMF) y Parque O'Higgins (EMN), las cuales operan por medio del método de medición

clasificado como equivalente de fotometría ultravioleta con el equipo Thermo 49i; en tanto para los datos de NO_2 las estaciones habilitadas son EMM y EMO, las que operan con el método de medición referencial de quimioluminiscencia con el equipo thermo 42i (Gilliam & Hall, 2016; SMA, 2020)

Las comunas de Quintero y Puchuncaví se encuentran ubicadas en la costa de la Región de Valparaíso, con una gran capacidad portuaria, energética, de infraestructura vial, que han contribuido a su consolidación industrial. En esta zona, por medio de D.S. N°83/2018 del Ministerio de Salud, fue decretada alerta sanitaria para estas comunas debido a la presencia en el aire de contaminantes. Este decreto dispuso en su artículo 5, que antes del 31 de diciembre de 2018 el MMA debía dar ingreso al PPDA para las comunas de Concón- Quintero y Puchuncaví, el cual finalmente es aprobado por D.S. N°105, y publicado el 30 de marzo del 2019 (Ministerio del Medio Ambiente, 2019; SMA, 2022) . En esta zona el monitoreo EMRP posee 12 estaciones las cuales corresponde a Quintero, La Greda, Puchuncaví, Maitenes, Valle Alegre, Sur, Concón, Colmo, Junta de Vecinos, Las Gaviotas, Centro Quintero y Loncura, estando el monitoreo de O_3 y NO_2 a cargo de los equipos Thermo 49i y Thermo 42i respectivamente, mientras que el monitoreo de dióxido de azufre (SO_2) está a cargo del equipo de medición equivalente Thermo 43i, el cual funciona bajo el principio de fluorescencia ultravioleta (Gilliam & Hall, 2016).

1.2.2 Sistema de Monitoreo Alternativo Basado en Sensores Electroquímicos de Bajo Costo.

Los sensores de bajo costo, siglas en inglés *LCS*, generalmente representan a dispositivos que cuestan menos de 2,500 USD (R. Williams et al., 2019), y surgen como un apoyo a las redes de monitoreo de calidad del aire referenciales y/o equivalentes, ya

que a pesar de ser precisas en la medición de contaminantes, son instrumentos costosos de adquirir, instalar, mantener y operar, por lo que se generan redes dispersas de monitoreo que no logran capturar la dinámica espacial y temporal de los problemas de contaminación de aire (Christian Kjær Jensen, 2016). Por lo tanto, para estudiar la exposición de la población a la contaminación, determinar puntos críticos de contaminación, controlar emisiones, y cumplir con los propósitos de calidad del aire dispuestos, se debe ampliar el número de sitios de monitoreo, por medio de sensores de bajo costo, que debido a su bajo valor y tamaño, permiten desplegar una amplia red de monitoreo de calidad del aire, proporcionando datos en tiempo real, mayor cantidad de datos para la validación de los modelos de dispersión de calidad de aire, y democratización de los datos permitiendo la educación ambiental (Afshar-Mohajer et al., 2018). Estos sensores se basan en la tecnología IoT, la cual tiene como función principal alertar del rango de calidad del aire en tiempo real.

Los sensores electroquímicos Alphasense de la serie A, poseen un valor aproximado de 500 UDS, y debido a que el NO_2 y O_3 son dos gases oxidativos, e interferentes uno del otro, es que Alphasense combina un sensor de NO_2 (NO2-A43F) y de gas oxidante (OX-A431) como un par, permitiendo obtener la concentración de O_3 al sustraer la señal medida por el sensor de NO_2 a la señal medida por el sensor de gas oxidante (Alphasense, n.d.). Cada sensor posee una celda electroquímica que funciona en modo amperométrico, es decir, posee una corriente de salida de señal que es linealmente proporcional a la concentración de gas detectado; esta corriente pasa a través de un amplificador operacional de transimpedancia para amplificar la salida de corriente, disminuyendo así el ruido de la señal y transformando esta corriente a una tensión proporcional utilizable en unidades de voltaje (Alphasense Ltd, 2009). Dicha celda

electroquímica posee cuatro electrodos, separados por un filtro humectante que permite el contacto iónico entre electrodos (Christian Kjær Jensen, 2016). En el electrodo de trabajo (WE) es donde ocurre la detección del gas objetivo, que reduce al gas de O_3 , mientras que el contra-electrodo completa este circuito electroquímico oxidando agua. Para convertir la señal eléctrica entregada por el sensor a unidades de concentración (ppb), se requiere de un procesamiento matemático que se aplica para corregir el efecto de gases cruzados y factores ambientales predominantes como humedad relativa y temperatura (Lewis & Edwards, 2016; Munir et al., 2019), el cual corresponde a un modelo de regresión lineal múltiple (RLM).

1.2.3 Métodos de Evaluación del Rendimiento de Sensores Electroquímicos de Bajo Costo.

Las salidas de voltaje registradas por los sensores electroquímicos de gas oxidativo transmitidos a la nube sin procesar (tecnología IoT), deben ser ajustados en unidades de concentración, por medio del modelo de RLM, para ser comparados con los valores de O_3 medidos por los instrumentos de referencia. Los sensores se encuentran en una etapa temprana de desarrollo tecnológico, por lo que la guía de sensores de aire desarrollada por la EPA (Ron Williams et al., 2014), entrega pautas específicas con los requisitos de rendimiento de cada sensor, las cuales difieren según la aplicación de este, mostradas en la Tabla 1:

Tabla 1. Objetivos de rendimiento sugeridos para la clasificación de uso de sensor por la EPA. Fuente: (Ron Williams et al., 2014)

Tipificación de Uso	Área de Aplicación.	Contaminantes	% sesgo/precisión	Compleitud
I	Educación e información	Todos	<50%	≥50%
II	Identificación y caracterización de zonas de alta contaminación	Todos	<30%	≥75%
III	Monitoreo complementario	Contaminantes criterios	<20%	≥80%
IV	Exposición personal	Todos	<30%	≥80%
V	Monitoreo regulatorio	O ₃ SO ₂ , CO NO ₂ MP ₁₀ , MP _{2.5}	<7% <10% <15% <10%	≥75%

El uso de los sensores debe considerarse de forma individual y con el propósito con que fueron recopilados los datos, comprendiendo las fortalezas y limitaciones de los sensores, por lo que la aplicación de estos depende estrictamente de su desempeño.

Análogamente, la EPA por medio de un informe denominado “Protocolos de prueba de rendimiento, métricas y valores objetivo para sensores de aire de ozono” (Duvall et al., 2021), proporciona un enfoque estándar, optimizado e imparcial para probar el rendimiento de los sensores de aire de O₃, por triplicado, para aplicaciones de monitoreo informativo y suplementario no reglamentario en entornos ambientales, exteriores y de sitio fijo. Las métricas de rendimiento estipuladas en el informe se muestran en Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de Métricas de Rendimiento y Valores Objetivo. Fuente : (Duvall et al., 2021)

Métricas de Rendimiento		Prueba Base
Precisión	Desviación Estándar (SD) -OR- Coeficiente de variación (CV)	≤ 5 ppb
		$\leq 30\%$
Parcialidad	Pendiente	1.0 ± 0.2
	Intercepto (b)	$-5 \leq b \leq 5$ ppb
Linealidad	Coeficiente de determinación (R^2)	≥ 0.80
Error	Error cuadrático medio (RMSE)	≤ 5 ppb

Los valores objetivos recomendados reflejan el estado actual de la ciencia, ayudando a garantizar que los datos de los sensores puedan caracterizarse y comprenderse bien. Cabe mencionar que estos protocolos de prueba no constituyen una certificación, ni aprobación por parte de la EPA de Estados Unidos.

1.3 Objetivo General

Evaluar el funcionamiento de los sensores de bajo costo para el monitoreo de ozono en zonas urbanas contaminadas en la Región Metropolitana y de Valparaíso, mediante la comparación con datos entregados por los instrumentos

de medición equivalentes en estaciones de monitoreo referenciales del Ministerio de Medio Ambiente.

1.4 **Objetivos Específicos**

Diseñar campañas de monitoreo en la Región Metropolitana y de Valparaíso (Macrozona), en estaciones referenciales y zonas de interés, que permitan determinar el comportamiento de la Macrozona regional del contaminante secundario ozono troposférico.

Evaluar diferentes modelos de ajuste de la señal de salida entregada por los sensores. Junto con ello la selección de predictores que presenten mayor asociación con la concentración de ozono.

Evaluar el desempeño de los sensores de ozono, por medio de la comparación de sus mediciones, con las realizadas por instrumentos equivalentes dispuestos en estaciones referenciales de monitoreo de calidad del aire en las distintas zonas de estudio.

II METODOLOGÍA

La sección Metodología, se presenta de forma resumida en el siguiente esquema,

Figura 1, donde se plantean las principales actividades y una breve descripción de cada una de ellas.

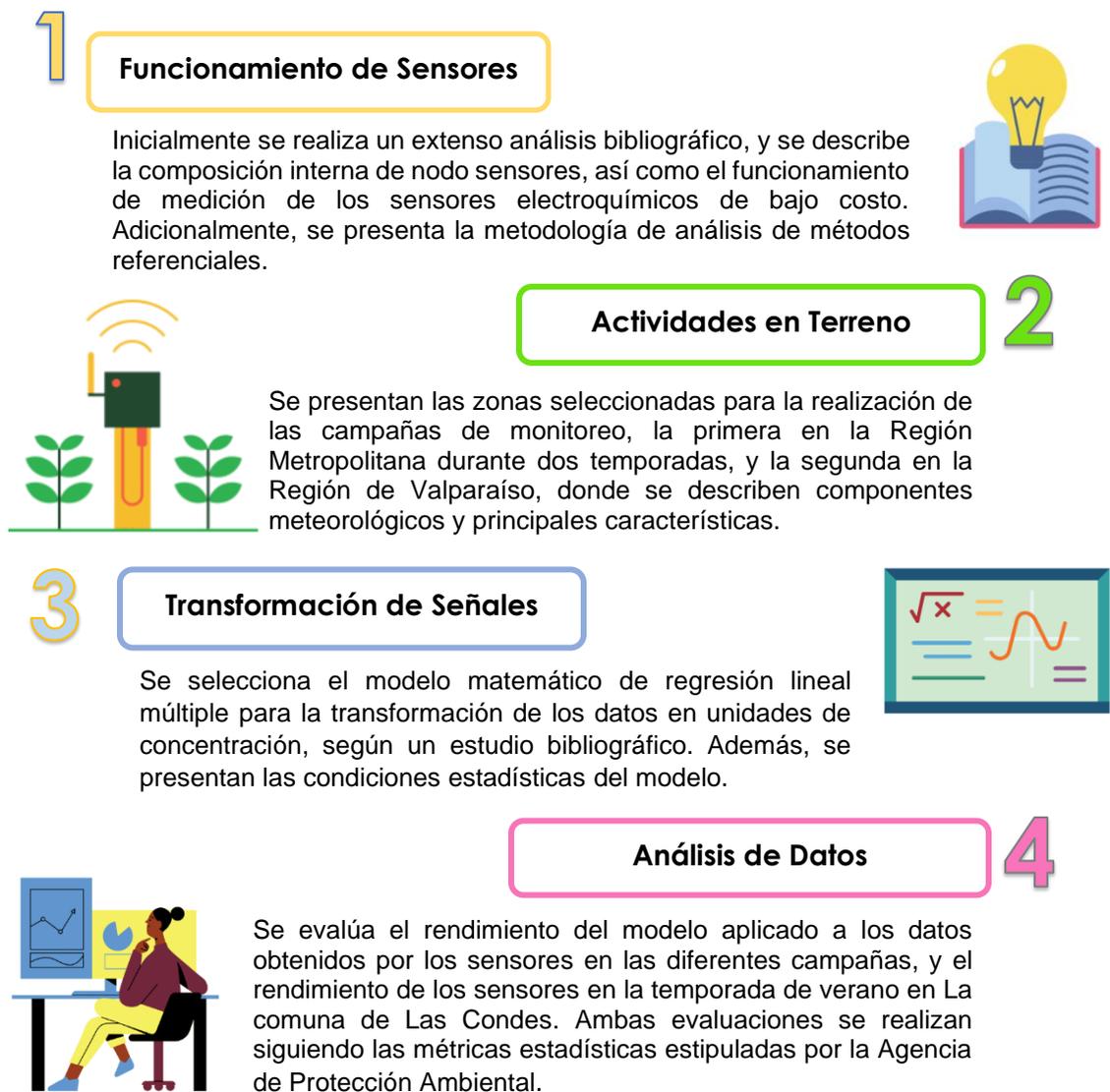


Figura 1. Esquema representativo de metodología aplicada.

2.1 Funcionamiento de equipos utilizados.

2.1.1 Funcionamiento remoto de nodo sensores por Internet of Things – IoT

Los sensores electroquímicos de dióxido de nitrógeno (NO2-A43F) y gases oxidantes (OX- A431), se integran en una plataforma de sensores conocida como nodo sensor, identificada como ID 97, 98 y 99, que en su interior se compone de una placa de control que integra todos los elementos del hardware, como GPS, sensores de humedad relativa y temperatura, un módulo microSD, un microcontrolador que integra un modem IoT para transmitir datos, reloj RTC en tiempo real, puerto de comunicación 3G, y un conversor análogo digital. El circuito potenciómetro de los sensores NO2-A43F y OX-A431, se ha conectado en un conversor análogo digital en modo diferencial y configurado para medir entre 0 y 1V permitiendo una resolución mínima de 0.01 mV.

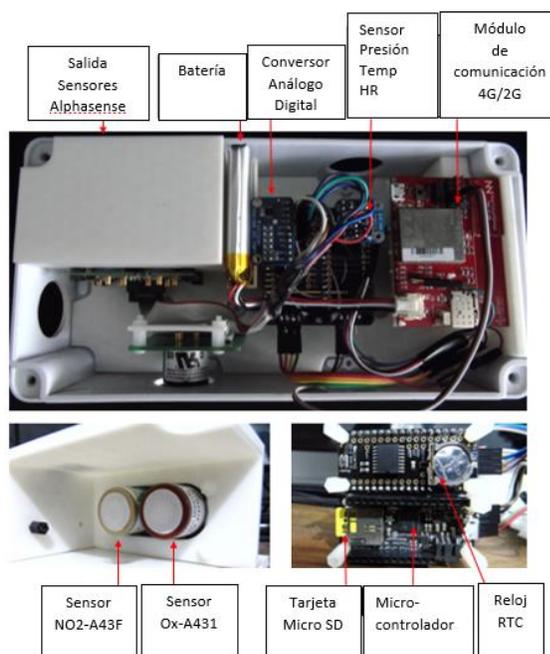


Figura 2. Estructura interna y hardware de nodo sensor.

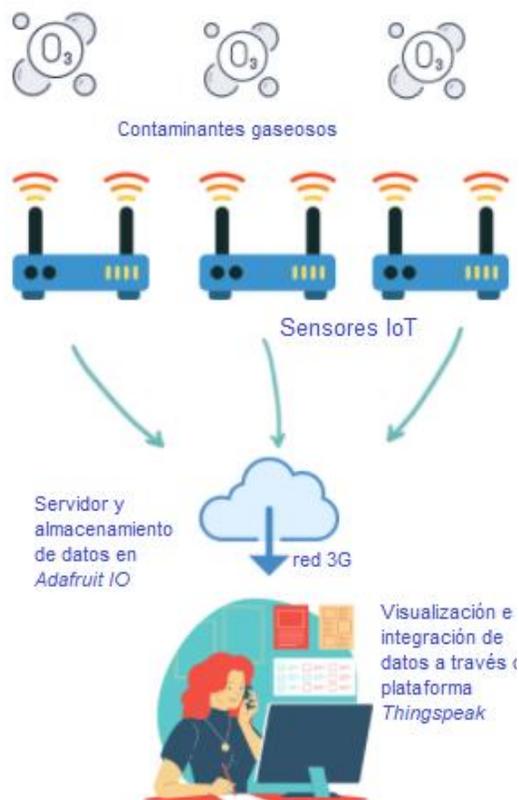


Figura 3. Diagrama del funcionamiento de sensores IoT. Fuente: Elaboración propia

El funcionamiento de los sensores está basado en la tecnología IoT, caracterizada por la codificación y conexión en red de objetos y cosas cotidianas para que sean legibles individualmente por máquinas y rastreable en internet. Por medio de esta tecnología, los sensores se conectan a la nube de Adafruit IO, donde se almacenan los datos recopilados de las variables en medición como contaminantes gaseosos y variables meteorológicas. El envío de los datos se realiza a través de redes 3G a la plataforma *thingspeak*, permitiendo la

visualización y descarga pública de los datos.

2.1.2 Sensores electroquímicos Alphasense de dióxido de nitrógeno (NO₂-A43F) y gases oxidantes (OX-A431).

El funcionamiento y especificaciones técnicas de los sensores electroquímicos de Alphasense son expuestos en las notas de aplicación publicadas por el fabricante (Alphasense, 2007).

Los sensores de gases tóxicos son celdas electroquímicas que operan en modo amperométrico, es decir, que generan una corriente que es linealmente proporcional a la concentración de gas. Los sensores de dióxido de nitrógeno (NO₂-A43F) y gases oxidantes (OX-A431), presentados en la Figura 4, son utilizados como un par, ya que permiten obtener la concentración de ozono al sustraer la señal medida por el sensor NO₂-A43F a la señal medida por el sensor OX-A431.

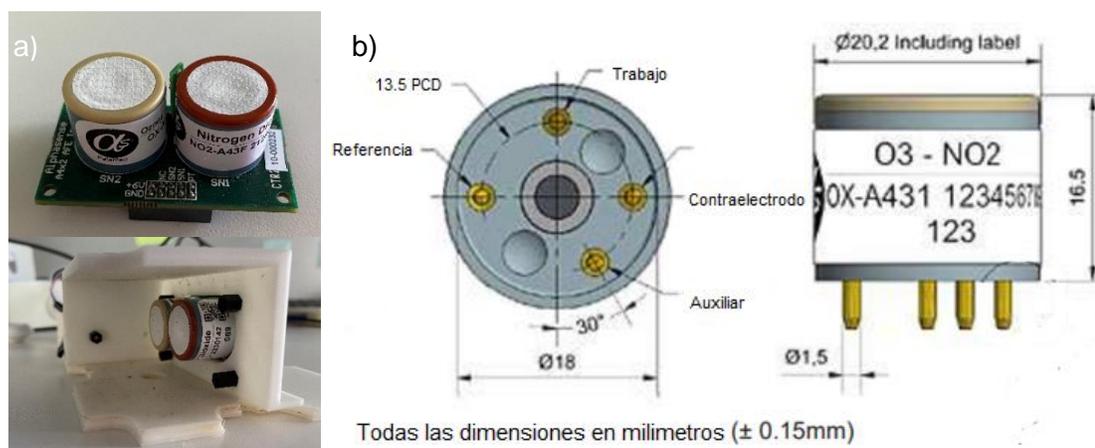


Figura 4.a) Sensores NO₂-A43F y OX-A431. b) Diagrama esquemático de sensor OX-A431. Nota: Adaptado de OX-A431 Oxidising Gas Sensor Ozone + Nitrogen Dioxide 4-Electrode, Alphasense, 2019. Fuente: (Alphasense Ltd., 2019) .

Estos sensores presentan cuatro electrodos en su celda electroquímica correspondientes a un electrodo de trabajo, contraelectrodo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia, los cuales tienen contacto eléctrico iónico entre sí, por medio de un electrolito de la celda, con la ayuda de separadores hidrófilos (filtros húmedos) que permiten el transporte capilar del electrolito, que generalmente es ácido sulfúrico (H₂SO₄) de concentración 3-7 M. Los componentes de la celda electroquímica se muestran en la Figura 5.

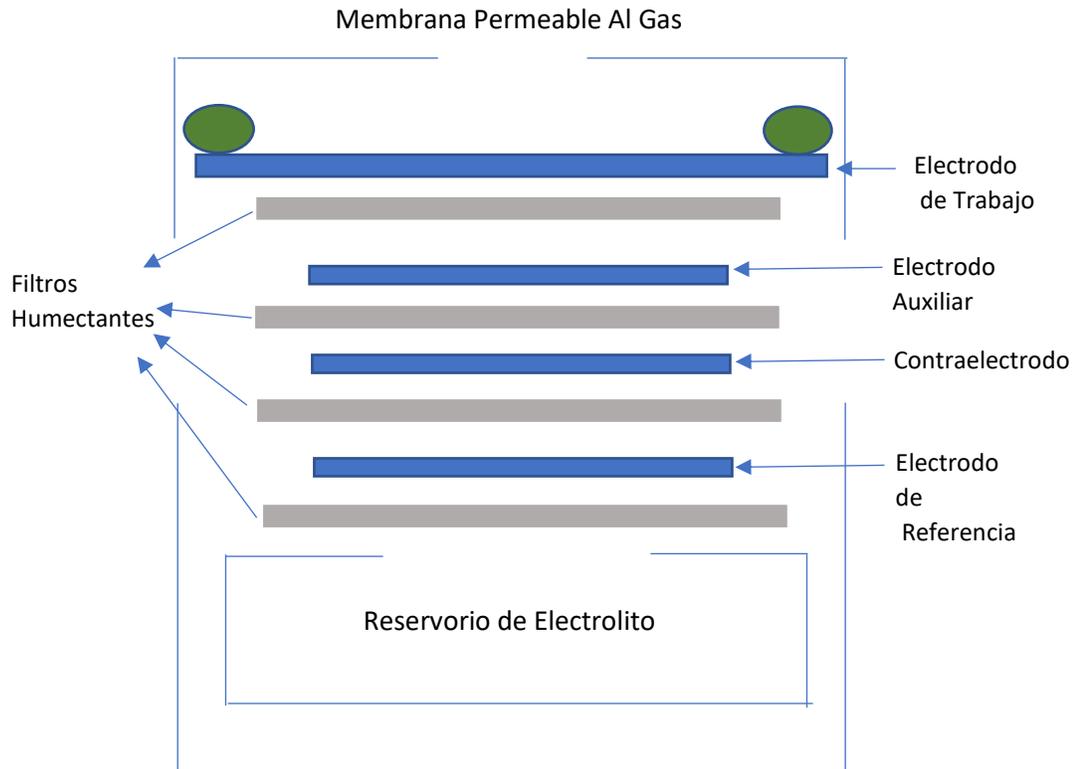


Figura 5. Celda electroquímica de sensores. Nota: adaptada de How electrochemical gas sensor work, Alphasense, 2007. Fuente: (Alphasense, 2007).

El electrodo de trabajo se encuentra expuesto al aire exterior, siendo la superficie donde se produce la oxidación o reducción electroquímica del gas. Por encima de él, se encuentra una membrana permeable al gas, que es una barrera de difusión que controla el flujo de gas presente en el aire al electrodo de trabajo. Para completar el circuito eléctrico en el electrodo de trabajo, se tiene un contraelectrodo, el cual reduce algunas especies químicas, normalmente oxígeno si el electrodo de trabajo está oxidando al gas objetivo, mientras que, si el electrodo de trabajo está reduciendo el gas objetivo, el contraelectrodo está oxidando especies químicas. En la siguiente tabla se muestran posibles reacciones electroquímicas de electrodo de trabajo y contraelectrodo.

Tabla 3. Reacciones electroquímicas en sensores de bajo costo. Fuente: (Alphasense Ltd., 2009)

Electrodo	NO2-A43F	OX-A431	
Trabajo	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Reducción electroquímica
Contra	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Oxidación electroquímica
Reacción Global	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	

En la celda electroquímica se encuentra además un electrodo auxiliar ubicado directamente debajo del electrodo de trabajo y está completamente sumergido en el electrolito, siendo su señal independiente del analito gaseoso objetivo. Este electrodo está diseñado para imitar la respuesta del electrodo de trabajo a los cambios ambientales como humedad, temperatura y presión, por lo que, proporciona una corrección en tiempo real de los interferentes derivados del medio ambiente en el electrodo de trabajo. Finalmente, se tiene el electrodo de referencia el cual **ancla el potencial del electrodo de trabajo** para que funcione en la región correcta de la curva corriente- Voltaje, corriente limitada por difusión mostrada en la Figura 6.

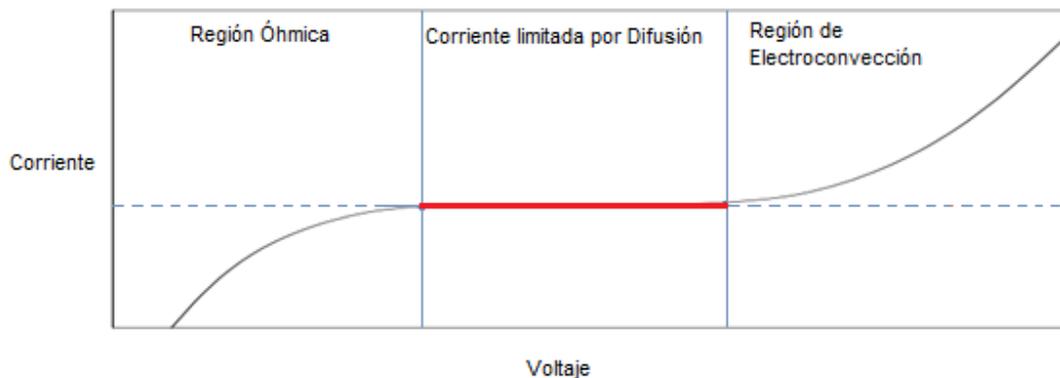


Figura 6. Curva corriente - voltaje. Fuente : (Alphasense, 2007)

El sistema redox conformado por los electrodos anteriormente mencionados, inicia su proceso electroquímico con un barrido de potenciales produciendo una reacción electroquímica en la superficie del electrodo de trabajo, la cual consume a la sustancia electroactiva, disminuyendo su concentración en las proximidades del electrodo con respecto al seno de la solución, generando un gradiente de concentración. Esto implica un aumento en la intensidad de corriente que circula por el electrodo, la cual es una medida de la velocidad con que se intercambian electrones en las reacciones redox, por lo que este proceso se caracteriza inicialmente por la transferencia de carga en la región óhmica. El potencial aplicado al electrodo de trabajo aumenta hasta que consume a la sustancia electroactiva que está en sus proximidades, de forma que la reacción se detendría si no interviniesen fenómenos de transporte encargados de reponer la materia consumida. La **región de corriente limite** es controlada por el transporte de masa (materia), principalmente por el proceso de **difusión** que cambia la composición de la solución mediante métodos que no necesariamente implican reacciones químicas y se caracterizan por el movimiento de especies electroactivas. El transporte por difusión está relacionado con la primera ley de Fick (ver Anexo 2), y surge gracias a la diferencia de concentración entre dos regiones de una disolución (capa de difusión y disolución mayor, esquematizadas en Figura 7, donde iones y moléculas se mueven desde la región más

concentrada hacia la más diluida (Antonio & Cerda, 2009; César Vásquez & México, 2009; González Pérez, 2012; Holler & Crouch, 1982).

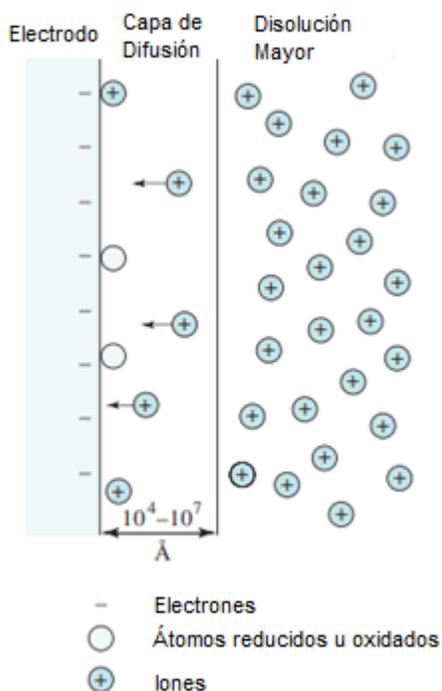


Figura 7. Diagrama pictórico que muestra los cambios de concentración en la superficie del electrodo. Fuente : (Holler & Crouch, 1982)

En la región de corriente limitada por difusión, mostrada en la Figura 6, se forma una meseta de intensidad de corriente que es independiente del potencial aplicado, ya que la corriente está controlada completamente por el flujo de difusión o el transporte de masa del gas electroactivo al electrodo de trabajo. La corriente eléctrica en esta región se mantiene constante y estable, ya que la región denominada capa de difusión es provista continuamente por el reactivo contenido en la disolución mayor a una velocidad constante, implicando que la capa de difusión se mantenga constante, ayudando a que el analito o la especie electroactiva llegue a la misma velocidad al electrodo, ocasionando

un valor constante de corriente limitada por difusión, que se asocia matemáticamente con la siguiente ecuación:

$$i_l = n * k_D * C \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde n es el número de electrones que se intercambian en la reacción, k_D es la constante de difusión, y C es la concentración del analito en el seno de la disolución.

2.1.3 Equipo de medición de O_3 equivalente Thermo Enviromental 49i.

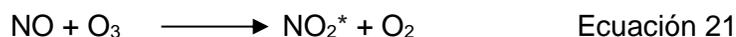
Para determinar si un área cumple con los estándares nacionales de calidad de aire ambiental de O_3 se utiliza el analizador fotométrico de O_3 ambiental Thermo Enviromental 49i, incluido en la lista de Métodos Denominados de Referencia y Equivalentes publicada por la agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Gilliam & Hall, 2016). Este instrumento opera en el rango de medición de 0-50 ppb o 0-1000 ppb, y mide las concentraciones de O_3 basándose en el principio de que las moléculas de O_3 absorben intensidad de luz a una longitud de onda de 254 nm, y que la absorción de luz ultravioleta está directamente relacionada con la concentración de ozono presente en la muestra de aire, a través de la Ley de Beer- Lambert que relaciona empíricamente la atenuación de la luz dependiendo de la concentración de las moléculas absorbentes y de la trayectoria donde ocurre la absorción. La intensidad de energía incidente sobre la muestra disminuye a medida que el analito es excitado, en este caso las moléculas de O_3 , por lo que la diferencia entre la intensidad de luz UV incidente y la intensidad de luz que pasa a través de la muestra, representa la absorción producida

únicamente por las moléculas de O₃. Se presenta una descripción detallada del equipo y de su principio de funcionamiento en el Anexo 3.

2.1.4 Equipo de medición referencial de NO₂ Thermo Fisher Scientific 42i.

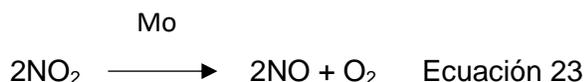
El analizador de gas NO-NO₂-NOX modelo 42iQ corresponde al equipo aprobado por la EPA como método referencial (Gilliam & Hall, 2016), utilizando el principio de quimioluminiscencia para detectar trazas de NO_x en el aire, permitiendo medir concentraciones desde 1 a 100 ppm (ver funcionamiento del equipo en Anexo 4).

La medición de concentración de NO₂ por quimioluminiscencia es una técnica indirecta, donde inicialmente una muestra de aire y una corriente de O₃ en exceso se mezclan en la cámara de reacción adyacente a la ventana del fotomultiplicador, la rápida reacción entre el O₃ y el NO de la muestra produce moléculas excitadas de NO₂, las cuales vuelven a su estado basal de energía por medio de la emisión de un fotón, siendo la intensidad de luz emitida proporcional a la concentración de NO. La radiación de banda ancha emitida por las moléculas excitadas de NO₂ corresponde a longitudes de onda mayores a 600 nm y centrada en 1200 nm. Las reacciones involucradas en un inicio se presentan a continuación.



Posteriormente, las concentraciones de NO₂ de la muestra de aire ambiente se descomponen catalíticamente a NO en la cámara de reacción, generando una

concentración total de óxidos de nitrógeno NO_x, que implica las concentraciones de NO₂ y NO. Esta muestra de NO_x totales se mezcla en la cámara de reacción junto a O₃ en exceso y ocurre la reacción de quimioluminiscencia descrita anteriormente. Dentro de los catalizadores más comunes para descomponer el NO₂, se encuentra el molibdeno calentado a 300- 400 °C.



Finalmente, por medio de la diferencia entre las concentraciones de NO y las concentraciones totales de NO_x, es posible obtener la concentración de NO₂ (Cano & Delgado, 2010) .

2.2 Actividades en terreno.

Las campañas de monitoreo fueron realizadas con el objetivo de determinar concentraciones de ozono en diferentes zonas de interés, como:

- a) Zonas urbanas
- b) Zona urbana industrial
- c) Zona rural

Estas zonas de interés a realizar el monitoreo presentan Planes de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA), teniendo como objetivo para la Región Metropolitana gestionar la disminución de las concentraciones de O₃ y sus precursores, ya que es considerada zona saturada por O₃ (Ministerio Secretaria General de la Presidencia; Comisión Nacional del Medio Ambiente, 1996). En tanto que, el PPDA de

Quintero- Concón – Puchuncaví, pretende reducir las emisiones de COV desde el procesamiento y almacenamiento de hidrocarburos, disminuyendo indirectamente las concentraciones de O₃ troposférico (Ministerio del Medio Ambiente, 2019).

Para la realización de las campañas, se siguieron los protocolos de prueba para la evaluación del desempeño de los sensores de aire de ozono, específicamente para aplicaciones de monitoreo informativo y complementario no regulatorio en ambientes exteriores fijos (Duvall et al., 2021). Estos protocolos consisten en dos implementaciones de campo de al menos tres nodos sensores que miden O₃, dispuestos durante un mínimo de 30 días cada uno, en un sitio de prueba o dos. Con respecto a la orientación de los sensores en el sitio de prueba, se montaron en un lugar sin restricciones al flujo de aire, alejados de perturbaciones eléctricas, y a una distancia entre ellos de un metro aproximadamente.

2.2.1 Campaña de monitoreo en Región Metropolitana.

Se realizaron dos campañas de monitoreo en la comuna de Las Condes, zona residencial reconocida por la presencia de altas concentraciones de ozono (R. G. Morales, 2006). La primera campaña se realizó en época otoñal, en un recinto particular (el cual denominamos estación de monitoreo alternativa), debido al impedimento de ingreso a las estaciones referenciales dada la contingencia sanitaria, ubicada a una distancia aproximada de 1.5 km de la estación de monitoreo de calidad ambiental referencial de Las Condes. Las mediciones realizadas por los sensores de bajo costo son válidas a esta distancia, ya que, la Estación de Las Condes es considerada una

Estación de Monitoreo con Representatividad Poblacional (EMRP) (Ilabaca Marileo, 2005), por lo tanto, posee un área de representatividad para la población expuesta correspondiente a un radio de 2 km, contados desde la ubicación de la estación (Salud, 2001). En tanto, la segunda campaña se realizó en época de verano, con la instalación de los nodo sensores en la estación de monitoreo referencial. En la Figura 8 se presentan las condiciones de viento durante el día y la noche, para las dos épocas en que fueron realizadas las campañas de medición.



Figura 8. Rosas de vientos para el monitoreo de ozono en la comuna de Las Condes. a) y b) representan condiciones de viento durante el día y la noche respectivamente para la temporada cálida. c) y d) representan condiciones de viento durante día y noche respectivamente para la temporada fría.

El patrón de vientos predominantes en la Región Metropolitana corresponde al sistema brisa valle- montaña, debido a que Santiago se ubica entre la cordillera de Los Andes al este (~ 5000 msnm), la cordillera de la costa al oeste (~2000 msnm) , el cordón de

Chacabuco y cerros de angostura de Paine por el norte y sur respectivamente, formando una cuenca que está inclinada de este a oeste, alcanzando una mayor altura en el sector oriente, específicamente en Las Condes a unos 700 msnm aproximadamente (R. G. Morales, 2006). Estos cordones montañosos canalizan el viento en el valle central generando vientos locales los cuales se mueven por el calentamiento de la superficie terrestre.

- Durante el día los vientos soplan desde el suroeste por los valles hacia zonas de más altura como se evidencia en Figura 8 a) y c), mientras que por las noches el enfriamiento en la superficie produce capas delgadas de aire más denso que se deslizan hacia zonas más bajas de la cuenca desde el noreste y este principalmente, Figura 8 b) y d).
- En tanto, para meses fríos durante el día, Figura 8 c), existen masas de aire provenientes desde noreste, suceso que para meses cálidos durante el día es de baja frecuencia, Figura 8 a), esto debido al menor calentamiento de las laderas que implica menos movimiento de masas de aire de forma ascendente, generando que estas masas de aire aumenten su densidad y deban descender pendiente abajo, canalizándose por los valles hasta la cuenca (Lavado Sepulveda, 2012).

A continuación, se presenta una tabla informativa con la ubicación y fechas en que se realizaron las campañas de monitoreo. Adicionalmente se especifican los nodos sensores utilizados y su disponibilidad de tecnología IoT.

Tabla 4. Información de Instalación de nodo sensores

Estación de Monitoreo	Tipo de estación	Ubicación (coordenadas)	Fecha de Monitoreo		Equipos Utilizados
			Inicio	Término	
Las Condes Alternativa 1	Residencial	33°22'50.41"S 70°31'34.36"O	6/05/2021	10/06/2021	Nodo 97
					Nodo 98
					Nodo 99
Las Condes Referencial	Referencial	33°22'36.39"S 70°31'23.72"O	27/12/2021	24/01/2022	Nodo 97
					Nodo 98
					Nodo 99

¹ instalación de nodo sensores en un recinto particular, específicamente una vivienda.
 Nodo sensores en modo Off line.

Se presentan imágenes de la instalación, Tabla 5, donde en la estación Las Condes Alternativa* los nodo sensores fueron dispuestos sobre un techo interior, el cual se encontraba a una altura aproximada de 2,5 metros desde el nivel del suelo, separados a un metro entre ellos. Mientras que, en la instalación de Las Condes Referencial, los nodos se instalaron sobre la estación de monitoreo a una altura aproximada a la que se encontraba la toma de muestra de ozono por el monitor equivalente; la distancia entre los nodos fue menor a un metro debido a la disponibilidad de conexiones eléctricas.

Tabla 5. Imágenes de sitios de monitoreo y equipos utilizados.

Estación de monitoreo	Fotografía de instalación de nodo sensores		
Las Condes Alternativa ¹			
Las Condes Referencial			

¹ instalación de nodo sensores en un recinto particular, específicamente una vivienda.

2.2.2 Campaña de monitoreo en Región de Valparaíso.

En la Región de Valparaíso se realizaron dos campañas de monitoreo, una de ellas en la ciudad de Los Andes, caracterizada como zona suburbana, en época primaveral durante cuarentenas estrictas debido a la contingencia sanitaria. Mientras que la segunda campaña fue realizada en la zona costera de la Región de Valparaíso, específicamente en localidades de Valle Alegre, Loncura y Los Maitenes, en época de verano, dos de ellas con instalación de nodo sensores en estaciones de monitoreo referenciales, mientras que una se realizó en un recinto particular. A continuación, se describen los patrones de vientos que permitieron la selección de las estaciones de monitoreo referenciales de mayor interés en la zona costera.

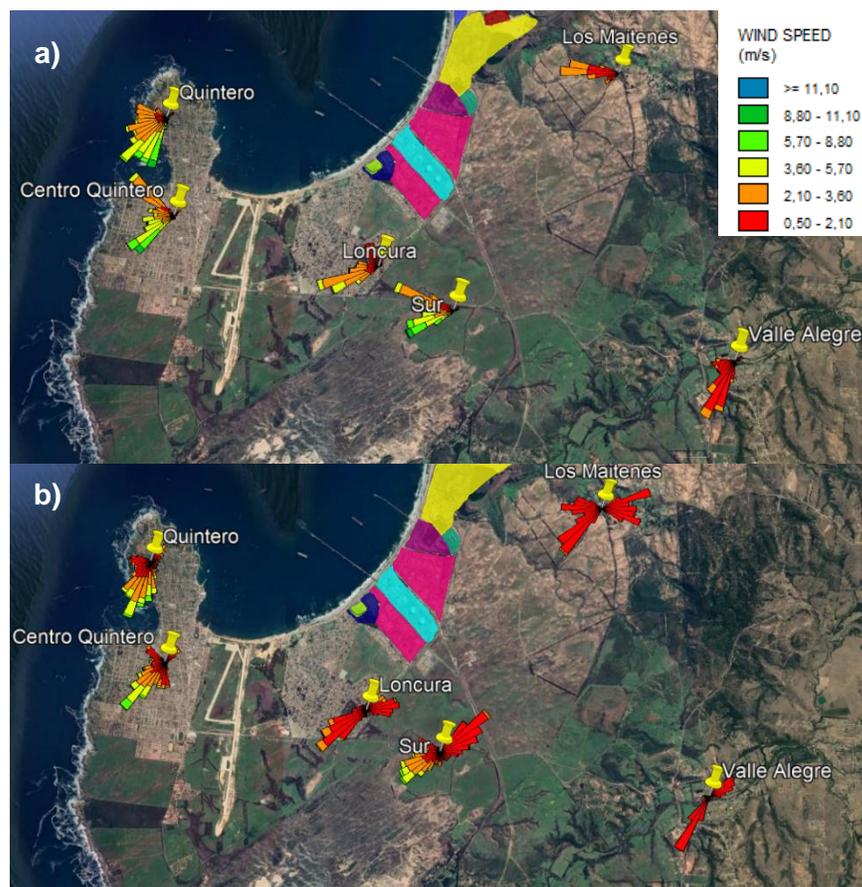


Figura 9. Rosas de vientos del periodo cálido para el monitoreo de ozono en estaciones referenciales de Quintero, Centro Quintero, Loncura, estación Sur, Los Maitenes, y Valle Alegre a) y b) representan condiciones de viento durante el día y la noche respectivamente.

La macrozona en estudio comprende las localidades de Valle Alegre, Loncura, Quintero y Los Maitenes. Esta zona se encuentra delimitada por una bahía cerrada al norte, bahía de Quintero, al sur el río Aconcagua, al este se encuentra la cordillera de la costa y el cerro Mauco, y al oeste el océano Pacífico. Las condiciones meteorológicas en la zona central están controladas principalmente por la presencia del anticiclón semipermanente

del Pacífico sur, el cual produce la irrupción de masas de aire frío de origen polar desde el océano, dirección suroeste y oeste (R. G. Morales, 2006).

- Durante el día la componente de los vientos es suroeste, Figura 9 a), generando una brisa mar-continente, esto debido a que las masas de aire cálidas sobre el continente ascienden desarrollando un área de baja presión, permitiendo que masas de aire provenientes del mar fluyan, fortaleciendo los vientos desde el oeste y suroeste. Para estaciones ubicadas al interior como Valle Alegre y Los Maitenes, se tienen vientos con velocidades de menor magnitud en comparación con estaciones cercanas a la costa como Quintero y Centro Quintero, debido a la importancia de la topografía en la dispersión de los vientos.
- En la noche en tanto, se refuerzan los vientos desde el este, debido a que el mar presenta mayor temperatura que el continente, permitiendo que las masas de aire allí ubicadas asciendan y las masas de aire frías más densas provenientes del continente, desde dirección este, fluyan horizontalmente por la superficie hacia el océano (Centro Mario Molina, 2017).

A partir de la descripción sinóptica de los vientos se seleccionan las estaciones de Valle Alegre, Los Maitenes y Loncura, dado que presentan menor promedio de velocidad del viento (Ministerio del Medio Ambiente, 2019), generando una baja ventilación de estas zonas, implicando un mayor impacto de las emisiones contaminantes provenientes del complejo industrial. Dado que el O_3 es un contaminante secundario, es crucial realizar mediciones de este en zonas más propensas a su formación, en este caso localidades con mayor probabilidad de concentración de contaminantes precursores de O_3 , como NO_x y COV.

Se presenta una tabla informativa, Tabla 6, con la ubicación y fechas en que se realizaron las campañas de monitoreo. Adicionalmente se especifica el nodo sensor utilizado en cada estación y su disponibilidad de tecnología IoT.

Tabla 6. Información de instalación de nodo sensores.

Estación de Monitoreo	Tipo de estación	Ubicación (coordenadas)	Fecha de Monitoreo		Equipos Utilizados
			Inicio	Término	
Valle Alegre Referencial	Suburbana Industrial	32°48'27.38"S 71°26'10.71"O	15/02/2022	26/04/2022	Nodo 97
Los Maitenes Referencial	Rural Industrial	32°45'51.64"S 71°27'16.23"O	15/02/2022	26/04/2022	Nodo 99
Loncura Alternativa¹	Suburbana Industrial	32°47'46.14"S 71°30'29.68"O	31/01/2022	-	Nodo 98
Los Andes Alternativa¹	Suburbana	32° 50.352'S 70° 36.702'O	1/09/2020	29/09/2020	Nodo 97
					Nodo 98
					Nodo 99

¹ instalación de nodo sensores en un recinto particular, específicamente una vivienda.

En la Tabla 7, se presentan imágenes de los sitios de instalación de los nodo sensores. Aquellos nodo sensores que fueron instalados en estaciones referenciales, fueron dispuestos a la altura donde se realizaba la toma de muestras de estas estaciones, mientras que nodo sensores ubicados en estaciones alternativas, como casas particulares, fueron dispuestos en alturas mayores a 2,5 metros de altura sobre el nivel del suelo.

Tabla 7. Imágenes de sitios de monitoreo y equipos utilizados.

Estación de monitoreo	Fotografía de instalación de nodo sensores.		
Valle Alegre Referencial			
Los Maitenes Referencial			
Loncura Alternativa ¹			
Los Andes Alternativa ¹			

¹ instalación de nodo sensores en un recinto particular, específicamente una vivienda.

2.3 Transformación de la señal eléctrica cruda a unidades de concentración.

Los sensores electroquímicos poseen un electrolito de celda, normalmente ácido sulfúrico, que al estar en contacto con el gas contaminante de interés reaccionan electroquímicamente, generando una señal, un pulso eléctrico, el cual es proporcional a la concentración de gas. Esta señal es entregada en milivolt (mV) o volt (V), por lo que debe ser transformada a unidades de concentración por medio de un modelo de ajuste. A continuación, se presenta una tabla que describe las características de los modelos de Regresión Lineal Múltiple (RLM), Aditivo Generalizado (siglas en inglés GAM), y Redes Neuronales (siglas en inglés ANN- Artificial Neural Network), los cuales son los principales modelos de ajuste utilizados para la calibración de sensores.

Tabla 8. Tipos de modelos de ajuste y sus características principales.

Modelo	RLM	GAM	ANN
Asume distribución normal de los datos.	✓	x	x
Aplicabilidad simple del modelo.	✓	✓	x
Asume solo funciones lineales.	✓	x	x
Necesita gran cantidad de datos.	x	x	✓
Principal Ventaja	Adecuado para la calibración de sensores electroquímicos de ozono (Carey & Yee, 1992; Ripoll et al., 2019; Spinelle et al., 2015)	Presenta un mejor rendimiento, ya que captura asociación no lineal entre variados contaminantes (Munir et al., 2019)	Describen con mayor precisión la calidad del aire en comparación con modelos más simples (Spinelle et al., 2015; Topalović et al., 2019)

*Para más información revisar Anexo 5

El uso de sensores de bajo costo debe permitir monitoreo informativo y complementario no regulatorio, además de la democratización de los datos para la educación ambiental, por lo que el acceso a los datos de calidad ambiental debe ser de uso público, siendo el

modelo de ajuste fácil de usar e interpretar. Por lo tanto, el modelo seleccionado entonces corresponde al de Regresión Lineal Múltiple, el cual es ampliamente utilizado para investigación, permite corregir efectos de gases cruzados y factores ambientales predominantes en la calibración de campo, además de presentar buen rendimiento para ajuste de mediciones de O₃.

2.3.1 Modelo de regresión múltiple

Consiste en un modelo de regresión que permite explicar la relación lineal existente entre la variable cuya variación se está intentando comprender, variable respuesta “Y”, y las variables explicativas o predictores “X_p”, como temperatura, humedad relativa, y concentración de otros contaminantes interferentes. Una de las ventajas del modelo es que evalúa el efecto de cada predictor sobre la variable respuesta, por medio de la asociación de un coeficiente β_p a cada predictor, que cuantificará la asociación entre cada uno de ellos y la variable respuesta. Se desea que el modelo estadístico se ajuste a los datos cumpliendo con el principio de parsimonia, donde la explicación más sencilla es la más probable, es decir que el modelo debe contener el menor número de parámetros explicativos posible, los cuales deben ser fáciles de medir y no ser redundantes, para cumplir con el objetivo de explicar una relación poblacional, a partir de una muestra (Crawley, 2007). La ecuación de regresión tiene la siguiente forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 * X_1 + \beta_2 * X_2 + \dots + \beta_p * X_p + \varepsilon \quad \text{Ecuación 24}$$

β_p : Efecto medio que tiene sobre “Y” el incremento en una unidad de X_p, manteniendo fijos el resto de predictores.

β_0 : Coeficiente de intercepción con la ordenada, correspondiente al valor de “Y” cuando todo los predictores son cero.

ε : Residuo o error del modelo, diferencia entre valores obtenidos por experimentación y lo estimado.

Para evaluar el modelo de regresión lineal múltiple, se deben cumplir ciertas condiciones como (Diez et al., 2021):

- a) Cada variable explicativa debe estar relacionada con la variable respuesta.
- b) Variabilidad constante en los residuos (Homocedasticidad).
- c) Los residuales del modelo deben estar cerca de la normalidad.
- d) Los residuales deben ser independientes.
- e) No colinealidad entre los predictores.

Cada condición se evalúa según los siguientes estadísticos:

- a) Para determinar el grado de relación entre la variable respuesta y cada una de las variables predictoras, se utiliza el Coeficiente de **Correlación de Spearman** que se denota como r_s , el cual toma valores en un rango de [-1, 1]. Para la determinación del coeficiente de correlación de Spearman en el software estadístico Rstudio, se utilizó la función “cor.test(x,y, method= “spearman”), la cual indica el coeficiente de correlación y su nivel de significancia por medio del valor p (ver Anexo 6).
- b) La condición de homocedasticidad especifica que los residuos de la regresión lineal múltiple deben distribuirse con igual varianza en todo el rango de valores de la variable independiente. Para comprobar la homocedasticidad se utiliza la

prueba de Breusch-Pagan, la cual implica una prueba de hipótesis con un nivel de significancia del 0.05. Esta prueba se realiza con la función “bptest” de paquete “lmtest” perteneciente al software estadístico Rstudio (ver Anexo 7).

- c) La prueba de normalidad de Shapiro-Wilk muestra un alto poder de detección para tamaños muestrales pequeños < 50 , de igual forma es un estadístico robusto para muestras de gran tamaño (> 500), tal es el caso del presente estudio (Ahmad & Khan Sherwani, 2015; Pedrosa et al., 2015; Steinskog et al., 2007). Este estadístico de normalidad se basa en una prueba de hipótesis, con un nivel de significancia de 0.05, el cual se lleva a cabo por medio de la función “shapiro.test”, a través del software estadístico Rstudio (ver Anexo 8) .
- d) La evaluación de la independencia de residuos se realiza por medio de la prueba estadística de Durbin-Watson, la cual entrega un rango determinado de [0-4], como regla de rechazo o no de independencia de residuales. La prueba de independencia de residuales se realiza con la función “dwtest”, del paquete lmtest perteneciente al software estadístico Rstudio (ver Anexo 9).
- e) La colinealidad dificulta la separación de los efectos individuales de las variables predictoras colineales sobre la variable respuesta, subestimando la probabilidad de considerar significativos parámetros explicativos dentro de la RLM, cuando realmente lo son. Para detectar la colinealidad entre predictores se calcula el factor de inflación de la varianza (VIF) para cada variable, que mide cuánto se infla la varianza de un coeficiente de regresión debido a la multicolinealidad en el modelo, y puede tomar valores entre 1 y 5. El cálculo de multicolinealidad en un modelo de regresión se realiza con la función “VIF” (`car::vif(model)`) del paquete “car” de Rstudio (ver Anexo 10).

Existen ocasiones en que los datos no pueden cumplir con alguno de los supuestos, por lo que, es necesario utilizar técnicas que mejoren la calidad de los datos, como técnicas de transformación denominadas transformaciones Box-Cox (ver Anexo 11), o la identificación de valores atípicos (*outliers*), que pueden estar afectando el comportamiento real de los datos.

2.3.2 Elección de variables predictivas para el modelo de regresión múltiple.

Los sensores electroquímicos Alphasense se ven afectados por factores ambientales como humedad relativa, temperatura y presencia de contaminantes cruzados, variables ambientales que deben incluirse en el modelo para la predicción efectiva de las concentraciones de ozono.

La humedad relativa afecta directamente al transporte iónico entre los electrodos dentro del sensor, implicando fallas y problemas de sensibilidad de este. Esto ocurre porque las celdas electroquímicas poseen un electrolito correspondiente a una mezcla de agua y ácido sulfúrico (H_2SO_4) de concentración inicial 5M, la cual genera una presión de vapor que varía según las condiciones a las cual se someta el sensor. Es decir, cuando se expone el sensor a atmosferas secas (humedad relativa baja, <60%) el electrolito **pierde** agua para mantener el equilibrio entre la presión de vapor del sensor y la presión de vapor ambiental, implicando un aumento en la concentración del electrolito, ralentizando el tiempo de respuesta de los sensores debido al transporte iónico deficiente. Por el contrario, si los sensores son sometidos a condiciones de humedad altas el electrolito absorbe agua hasta que el sensor no pueda contener el electrolito adicional, provocando **fugas** en el sensor (Alphasense Ltd, 2015). Los datos de la variable predictora de

humedad relativa se selecciona de mediciones realizadas por estaciones de monitoreo referenciales ya que maximizan los beneficios de calibración (Spinelle et al., 2015) , y miden la humedad ambiente a la que se expone el sensor.

La temperatura tiene un efecto inversamente proporcional a la solubilidad del gas en el electrolito, es decir, un aumento en la temperatura implica una **menor solubilidad** del gas en el electrolito, según la Ley de Henry. Cuando el gas difunde a través de la membrana del sensor hasta la interfaz gas/electrolito, debe disolverse en el electrolito y transportarse hasta la superficie del catalizador donde el gas sufre reducción u oxidación electroquímica según corresponda. Si la solubilidad disminuye, la concentración de gas que llega a los electrodos es baja, generando una corriente menor, la cual es proporcional al voltaje generado por el sensor (Hitchman et al., 1997). Dado que la solubilidad del gas se realiza al interior de la membrana que compone el sensor, los datos de temperatura que se deben utilizar son los entregados por el sensor de temperatura al interior del nodo sensor, ya que simula las condiciones internas del sensor.

Los datos de concentración de gases contaminantes precursores de O_3 se incluyen en el modelo, ya que explican la presencia de este contaminante en la troposfera. Uno de los gases precursores es el NO_2 , cuyos datos de concentración se obtienen de las estaciones monitoreo de calidad de aire referenciales. Análogamente, el fabricante entrega información detallada de posibles gases interferentes en los sensores de bajo costo en la nota de aplicación ANN 109-02 (Alphasense Ltd., 2010).

Se entregan las ecuaciones de ajuste utilizadas en el modelo de regresión múltiple, y los predictores seleccionados para cada campaña de monitoreo.

Las Condes Otoño-invierno

$$\text{O}_3 \text{ [ppb]} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{O}_3 \text{ mV} + \beta_2 \cdot \text{NO}_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 \cdot \text{HR} + \beta_4 \cdot \text{T}^\circ \quad \text{Ecuación 25}$$

Las Condes Verano

$$\text{Log}(\text{O}_3 \text{ [ppb]}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{O}_3 \text{ mV} + \beta_2 \cdot \text{NO}_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 \cdot \text{HR} + \beta_4 \cdot \text{T}^\circ \quad \text{Ecuación 26}$$

Valle Alegre

$$\text{O}_3 \text{ [ppb]} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{O}_3 \text{ mV} + \beta_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 \cdot \text{HR} + \beta_4 \cdot \text{T}^\circ \quad \text{Ecuación 27}$$

Los Maitenes

$$\text{Log}(\text{O}_3 \text{ [ppb]}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{O}_3 \text{ mV} + \beta_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 \cdot \text{HR} + \beta_4 \cdot \text{T}^\circ \quad \text{Ecuación 28}$$

2.4 Análisis de los datos.

El análisis de los datos se realizó por medio de:

- a) Paquete básico de programación de Matlab versión R2020a.
- b) Software computacional Excel versión 2108.
- c) Paquete básico de lenguaje de programación de R (The R Foundation, 2018) y su paquete de análisis de datos de calidad del aire "Openair" (Carslaw, 2015).
- d) Software de análisis de datos científicos IGOR Pro versión 6.7.
- e) Software para la construcción de rosas de vientos WRPLOT View TM (Tapia-Conyer et al., 2000).

A través, de los programas mencionados se determinó el promedio horario y porcentaje de completitud de los datos, aplicación y posterior evaluación del modelo de regresión múltiple por medio de análisis estadísticos, y representación gráfica de los resultados obtenidos.

2.4.1 Procesamiento de datos

El procesamiento previo de los datos se realiza como sigue:

- a) Evaluación de completitud del 75% de los datos, para cada intervalo de hora (Duvall et al., 2021).
- b) Cálculo de promedio horario de los datos, como hora de comienzo.
- c) Descartar datos correspondientes al tiempo de calentamiento del sensor después del encendido, y datos de temporalidades en los que no había mediciones de estaciones de referencia y/o equivalentes.

La determinación del promedio por hora mejoró la relación señal/ruido y permitió la comparabilidad con los datos obtenidos por estaciones referenciales y/o equivalentes de monitoreo bajo la misma temporalidad.

Finalmente, el conjunto total de datos se dividió en dos subconjuntos de forma aleatoria: datos de entrenamiento del modelo correspondientes al 70% y datos de prueba correspondientes al 30 %. Los datos de entrenamiento fueron usados para la calibración de los sensores de bajo costo , mientras que los datos de prueba fueron usados para evaluar el rendimiento del modelo y verificar su validez (Munir et al., 2019).

2.4.2 Métricas de evaluación del rendimiento del modelo.

Como su nombre lo indica, estas métricas evalúan el rendimiento de los modelos de calibración en la traducción de las señales del sensor en estimaciones de concentración.

Las métricas estudiadas son aplicadas solo a los datos de prueba. Se espera que el rendimiento del modelo en los datos de entrenamiento sea mayor.

2.4.2.1 Sesgo

Se entiende como una distorsión sistemática de las mediciones modeladas que causa errores en una dirección. Este parámetro es descrito matemáticamente por (Camalier et al., 2007), como sigue:

$$|\text{sesgo}| = AB + t_{0.95, n-1} * \frac{AS}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde $t_{0.95, n-1}$ corresponde al cuantil 95 de una distribución con n-1 grados de libertad.

$$d_i = \frac{C_{\text{estimado}} - C_{\text{verdadero}}}{C_{\text{verdadero}}} * 100 \quad \text{Ecuación 30}$$

Siendo d_i la diferencia porcentual de concentración entre valores estimados por el modelo, y valores reales.

$$AB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad \text{Ecuación 31}$$

Siendo AB el promedio de los valores absolutos de la diferencia porcentual d_i .

$$AS = \sqrt{\frac{n * \sum_{i=1}^n |d_i|^2 - (\sum_{i=1}^n |d_i|)^2}{n(n-1)}} \quad \text{Ecuación 32}$$

Siendo AS la desviación estándar de valores absolutos de la diferencia porcentual d_i

2.4.2.2 Raíz del error cuadrático medio (RMSE)

Proporciona una buena medida en general de que tan cerca están los valores modelados de los valores predichos. Este parámetro estadístico es utilizado por (Munir et al., 2019), y descrito matemáticamente por (Carslaw, 2015) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i - O_i)^2}{n}} \quad \text{Ecuación 33}$$

Donde O_i representa el i-ésimo valor observado, M_i representa el i-esimo valor modelado, y “n” el número de observaciones.

2.4.3 Métricas de evaluación del rendimiento de sensores de bajo costo de ozono según la EPA.

Para evaluar las métricas de rendimiento de los sensores se deben instalar tres sensores de gas de ozono idénticos, separados uno del otro a un metro de distancia aproximadamente, en las cercanías de las estaciones de monitoreo referencial y/o equivalentes. Las implementaciones por triplicado permiten estadísticas de comparabilidad intramodelo entre los sensores, además de dar a conocer el rendimiento y la variación que pueden estar presentes entre los sensores idénticos.

Estas métricas estadísticas deben proporcionar un enfoque estándar para probar el rendimiento de los sensores de aire de ozono para aplicaciones de monitoreo informativo y complementario en entornos ambientales exteriores y de sitio fijo (Duvall et al., 2021).

2.4.3.1 Precisión

Variación alrededor de la media de un conjunto de mediciones informadas simultáneamente por tres o más sensores del mismo tipo colocados en las mismas condiciones de muestreo. La precisión entre los sensores idénticos debe caracterizarse por dos métricas: desviación estándar (SD) entre las mediciones, y el coeficiente de variación (CV). Estas métricas deben calcularse para las implementaciones de campo utilizando datos durante los cuales todos los sensores idénticos están operando y devolviendo mediciones promediadas válidas de 1 hora. (Duvall et al., 2021)

$$SD = \sqrt{\frac{1}{(N*M)-1} \sum_{j=1}^M [\sum_{h=1}^N (X_{hj} - \bar{X}_h)^2]} \quad \text{Ecuación 34}$$

Donde

SD= desviación estándar de las mediciones de ozono del sensor promedio de 1 hora.

N= es el número de periodos de 1 hora durante los cuales todos los instrumentos idénticos están funcionando.

M=es el número de sensores idénticos operados simultáneamente durante una prueba de campo.

X_{hj} = es la concentración de ozono del sensor promediada de 1 hora para la hora "h", y el sensor "j" (ppb).

\bar{X}_h = es la concentración de ozono del sensor promediada en 1 hora por hora "h" de los tres sensores (ppb).

$$CV = \frac{SD}{\bar{X}} * 100 \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde

CV= coeficiente de variación (%)

\bar{X} = Concentración de ozono del sensor promedio de implementación para una prueba de campo (ppb).

2.4.3.2 Sesgo

Corresponde al desacuerdo sistemático (no aleatorio) o persistente entre las concentraciones informadas por el sensor y los instrumentos de referencia. El sesgo es determinado utilizando la pendiente y la intersección de la regresión lineal.

2.4.3.3 Linealidad

Es una medida del grado en que las mediciones informadas por un sensor pueden explicar las concentraciones informadas por el instrumento de referencia. La linealidad se determina mediante el coeficiente de determinación (R^2).

2.4.3.4 Error Cuadrático Medio (RMSE)

Se define como una medida del desacuerdo entre las concentraciones de contaminantes reportadas por el sensor y el instrumento de referencia.

Utilizando datos durante los cuales todos los sensores están informando mediciones promediadas válidas de 1 hora, se compararon los cálculos de los sensores y las mediciones de estaciones de referencia y/o equivalentes de ozono.

Se supone que este enfoque proporciona la mejor indicación del rendimiento del sensor listo para usar y el error que se puede esperar antes de cualquier corrección de datos. (Duvall et al., 2021)

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N \cdot M} \sum_{j=1}^M [\sum_{h=1}^N (X_{hj} - R_h)^2]} \quad \text{Ecuación 36}$$

Donde

N= número de periodos de 1 hora durante los cuales todos los instrumentos idénticos están funcionando.

M= número de sensores idénticos operados simultáneamente.

\bar{X}_{hj} = Concentración de ozono del sensor promediada de 1 hora válida para la hora "h" y un instrumento "j" (ppb)

R_h = Concentración medida por instrumentos de referencia y/o equivalentes de ozono promediados para 1 hora, "h" (ppb).

III RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1 Diseño de campaña de monitoreo.

El diseño de la primera campaña de monitoreo llevada a cabo en la ciudad de Santiago, específicamente en la comuna de Las Condes, se basó en estudios realizados en la zona urbana por Lavado Sepulveda (2012) y Morales (2006), donde se especifican que altas concentraciones de ozono no solo se asocian a altas emisiones de sus precursores, sino que, a condiciones meteorológicas bien caracterizadas, como radiación solar, temperatura, humedad relativa y procesos fotoquímicos, además de velocidad y dirección del viento descritas en “METODOLOGÍA” en Figura 8.

Estos estudios muestran que la norma vigente de ozono (61 ppb como promedio móvil de 8 horas (MINSEGPRES & CONAMA, 2003) es superada ampliamente por la comuna de Las Condes, a comparación con otras estaciones de monitoreo, durante los años 2000 al 2006, Figura 10. Adicionalmente, en Figura 11, se muestra una correlación de las concentraciones máximas de O₃ y la topografía local, confirmando que las comunas más afectadas se encuentran en el sector nororiente de la ciudad, como Las Condes, donde se exhiben máximos medios alrededor de 180 ppb para el año 1999.

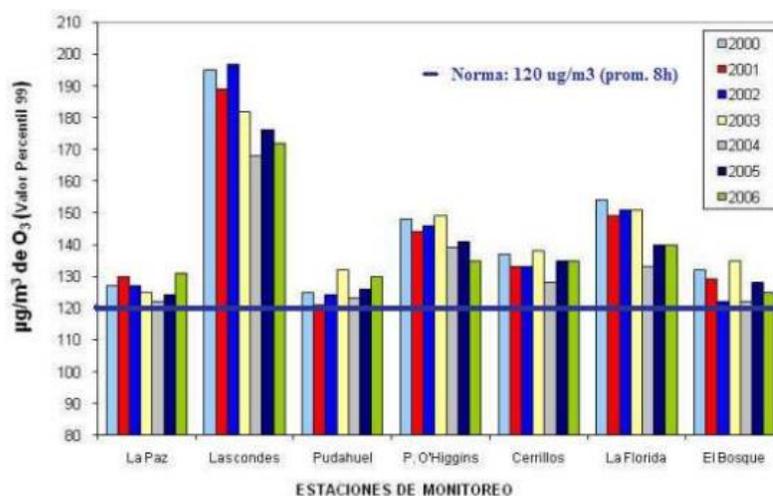


Figura 10. Concentraciones de ozono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por estación de monitoreo años 2000-2006. A partir de datos de CONAMA RM (Fuente: (Lavado Sepulveda, 2012)).

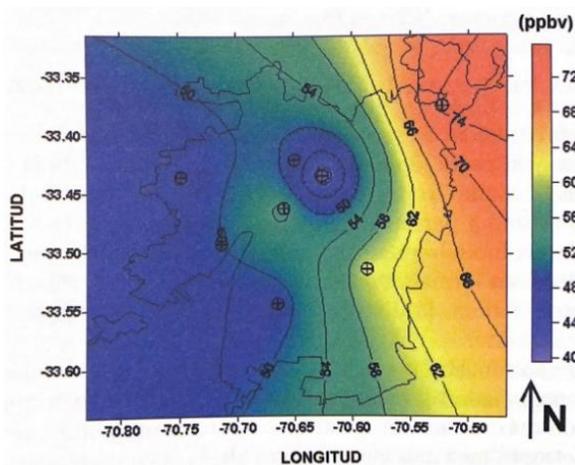


Figura 11. Distribución espacial de la concentración máxima media anual de ozono para el año 1999. Se indican la posición de las estaciones de la Red MACAM y el límite de la ciudad. (Fuente : (R. G. Morales, 2006)).

La segunda campaña se llevó a cabo en las localidades de Valle Alegre y Los Maitenes, que se encuentran en la Región de Valparaíso, la cual es la tercera región más habitada y a consecuencia de su desarrollo ha empeorado su calidad del aire. Aun así, la

información sobre concentraciones atmosféricas de O_3 es limitada (Toro et al., 2013). En esta campaña se tomaron en cuenta estudios realizados por Toro (2013 y 2015), los cuales indican que las concentraciones de O_3 de 1 hora son más bajas en áreas urbanas ubicadas cerca de la costa como Viña del Mar. El otro estudio se realizó en la Región del Libertador Bernardo O'Higgins, y muestra que los principales precursores de O_3 como NO y NO_x totales, fueron menores en la zona costera de Marchihue, esto debido a fenómenos de transporte superficial y vientos costeros. A pesar de que en zonas costeras se presentaron bajas concentraciones de O_3 , fue interesante considerar la costa de Quintero/Puchuncaví para su estudio, ya que es considerada una importante zona industrial, con la presencia de otros contaminantes como COV (precursor de ozono) y SO_2 (interferente de las mediciones realizadas por los sensores) (Fundación Terram, 2018), los cuales podrían ser precursores de la formación de O_3 o interferentes de su medición por parte de los sensores. Además de aspectos meteorológicos de la zona, ya que se presentan fenómenos de inversión térmica y presencia de nubes bajas costeras, que controlan el desarrollo vertical de la capa de mezcla, controlando el aumento de las concentraciones en las cercanías de las fuentes industriales generando ocasionalmente un fenómeno de fumigación costera, el cual implica un aumento en las concentraciones de contaminantes en las horas de la mañana y medio día debido al crecimiento de la capa de mezcla, dado que por la inversión térmica nocturna, se acumulan contaminantes emitidos por fuentes industriales (Ministerio del Medio Ambiente, 2019). A continuación, se presenta un esquema de las campañas de monitoreo aquí mencionadas.

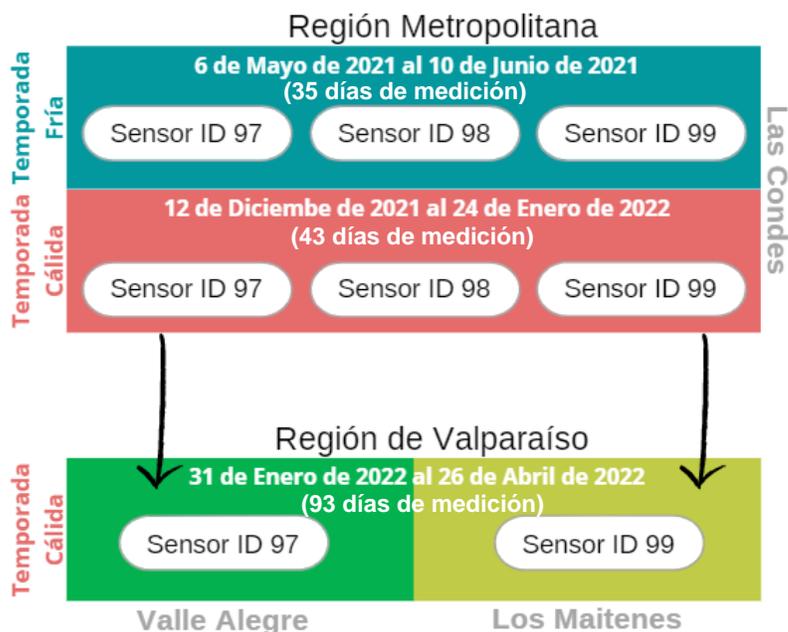


Figura 12. Esquema representativo de campaña de monitoreo.

Para la campaña realizada en la Región de Valparaíso, el monitoreo efectuado en la ciudad de Los Andes y en la localidad de Loncura, presentó errores en el almacenamiento de datos, por lo que estas dos zonas de estudio no fueron consideradas en el presente trabajo.

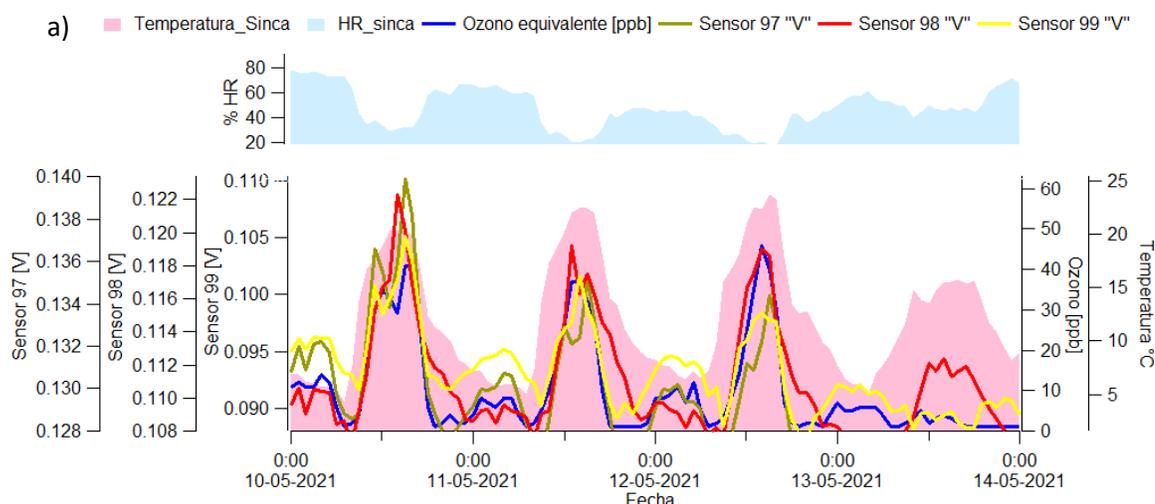
3.2 Elección del modelo de ajuste de la señal de salida de sensores electroquímicos.

3.2.1 Campaña temporada otoño- invierno, y verano en la comuna de Las Condes en Región Metropolitana.

3.2.1.1 Análisis de las señales crudas de sensores electroquímicos.

Se realiza una exploración inicial de los datos, evaluando las señales crudas de O_3 en voltaje de los sensores, con respecto a los datos de concentraciones de O_3 obtenidas por medio de los equipos de clasificación equivalente. Para la campaña realizada en

otoño se utilizó la temperatura obtenida desde la estación referencial para la exploración inicial de los datos, ya que el sensor de temperatura ubicado en el nodo sensor ID 97, presentó caídas de voltaje. Mientras que para la campaña de verano los datos de temperatura corresponden a los obtenidos por los sensores de temperatura dispuestos en los nodo sensores. Se muestra una porción de la variación temporal de los datos con un rango de cinco días, siendo para la campaña de otoño desde el día 10/05/2021 hasta el 14/05/2021, mientras que para la campaña de verano desde el 5/01/2022 al 9/01/2022 (para ver variación temporal completa revisar Anexo 12).



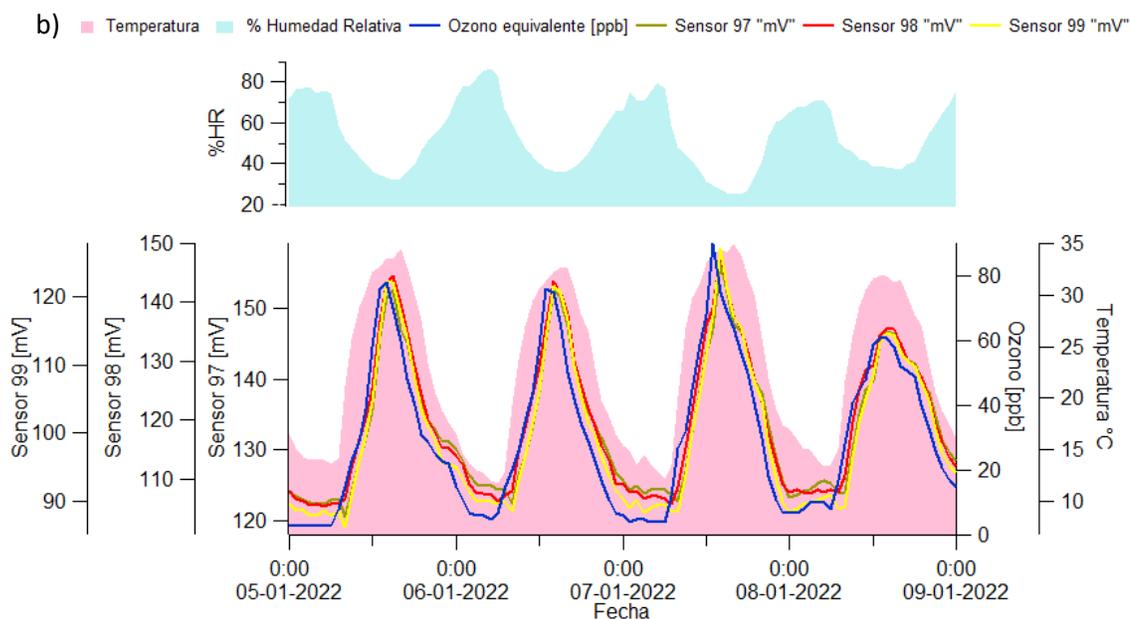


Figura 13. Variación temporal de señales crudas de sensores con respecto a temperatura y concentración de ozono equivalente. a) Campaña otoño-invierno Las Condes, b) Campaña verano Las Condes.

Los máximos observados de las señales crudas en voltaje son correspondientes con los máximos en concentración de O_3 equivalente [ppb], los que de igual forma son correspondientes con la temperatura. En cuanto a la humedad relativa se tiene una relación inversa con los máximos de temperatura y señales de O_3 . Cabe señalar que, al realizar ajustes técnicos de los sensores, la información entregada de la campaña de otoño-invierno es en volt (V), mientras que para la campaña de verano fue en mili volt (mV).

En la sección Metodología se presenta el sensor electroquímico de dióxido de nitrógeno (NO_2 -A43F) y gases oxidantes (OX- A431) con cuatro electrodos, siendo el de trabajo quien mide los gases contaminantes, y el electrodo auxiliar quien mide el ruido interno del sensor sin estar en contacto con la membrana semipermeable que permite el contacto con los gases. Según el fabricante (Alphasense Ltd., 2015), para obtener una

señal correspondiente al gas de interés es necesario restar la señal entregada por el electrodo de trabajo con la señal del electrodo auxiliar, para así obtener la señal cruda sin ruido interno del sensor. En este trabajo en cambio, no fue realizado este procedimiento, dado que, las señales de algunos electrodos auxiliares se presentaron por sobre la señal del electrodo de trabajo, generando datos de voltaje negativos, entorpeciendo el proceso de modelamiento. A continuación, se presentan las señales crudas del sensor ID 99 durante la campaña de otoño en la estación Las Condes.

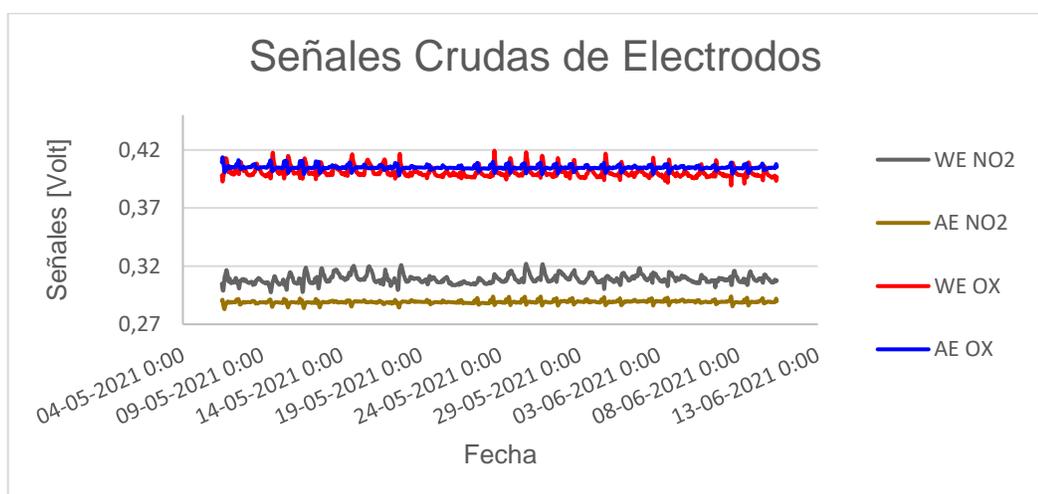


Figura 14. Representación gráfica de las señales crudas de electrodos de trabajo (WE) y electrodos auxiliares (AE) correspondientes al **sensor ID 99**.

Dentro de las posibles explicaciones a este fenómeno se tiene que la temperatura tiene un efecto en las señales del electrodo de trabajo y auxiliar, es decir, para temperaturas mayores a 25°C aproximadamente, la corriente en el electrodo de trabajo disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la corriente del electrodo auxiliar aumenta al aumentar la temperatura (Cross et al., 2017). Esto sucede, ya que la solubilidad del gas contaminante de O₃ disminuye en la solución electrolítica de H₂SO₄, disminuyendo el

transporte de masa al interior de la solución electrolítica que se traduce posteriormente en disminución en la corriente (Ahumada Varela, 2020).

3.2.1.2 Análisis de correlación de Spearman para variables explicativas.

Se utiliza la correlación de Spearman para determinar la correlación entre las variables explicativas a utilizar en el modelo de RLM, y la variable respuesta de O₃ equivalente [ppb] para la campaña de otoño-invierno, y verano, específicamente para el sensor ID 99 (ver correlación de todos los sensores Anexo 13). La correlación se evaluó con el 70% de los datos de entrenamiento, entregando los resultados expuestos en Tabla 9.

Tabla 9. Coeficientes de correlación de Spearman, y valores de significancia de las variables explicativas y la variable respuesta de ozono equivalente [ppb] para el sensor ID 99.

	ID	O ₃ [ppb]	O ₃ mV	NO ₂ [ppb]	NO [ppb]	Temperatura sensor °C	Humedad Relativa %
Otoño	99	Coef. Correlación	0.638	-0.0944	-0.392	0.556	-0.450
		p-valor ¹	2.20e-16	0.0254	2.20e-16	2.20e-16	2.20e-16
Verano	99	Coef. Correlación	0.867	-0.105	0.0328	0.901	-0.816
		p-valor ¹	2.20e-16	0.0266	0.489	2.20e-16	2.20e-16

¹Nivel de significancia (p-valor < 0.05): “***” 0.001; “**” 0.01; “*” 0.05; “.” 0.1; “ “ 1.

Según el coeficiente de determinación de Spearman con la variable respuesta de ozono equivalente (Martínez Rebollar & Campos Francisco, 2015), el parámetro de ozono medido por los sensores ID 99 poseen un coeficiente de correlación positiva moderada y alta para las campañas de otoño y verano respectivamente. El NO₂ para ambas campañas presenta una correlación negativa muy baja, en tanto el NO presenta una

correlación negativa baja, y una correlación positiva muy baja para la campaña de otoño y verano respectivamente. Para el parámetro de temperatura se tiene una correlación positiva moderada para otoño, mientras que para verano se tiene una correlación positiva muy alta. Finalmente, la humedad relativa presenta una correlación negativa moderada para otoño, y una correlación negativa alta para la campaña de verano.

Todas las variables mencionadas son significativas para el modelo con un p-valor menor a 0.05, exceptuando la variable de NO en verano. El nivel de significancia se representa por medio del p-valor, implicando que si el estadístico es significativo ($p\text{-valor} < 0.05$) se puede aceptar que existe correlación de las variables con el parámetro a determinar y este será de la magnitud que indica el coeficiente de Spearman. La significancia es importante, ya que al evaluar el coeficiente de correlación en otras muestras puede que el coeficiente sea alto, pero solo por azar.

Uno de los supuestos que exige la RLM es la no multicolinealidad entre las variables explicativas, y dado que el ozono depende, por una parte, de la cantidad de átomos libres de oxígeno, o sea de la intensidad de la **radiación** solar y de la abundancia de precursores, y por otra parte, de la temperatura que afecta la velocidad de las reacciones involucradas (Bravo et al., 2000), es entonces necesario evaluar la correlación entre temperatura y radiación, para así incluir solo una de estas variables, y evitar la violación de esta condición del modelo. A continuación, se presentan los coeficientes de correlación de Spearman obtenidos para los parámetros de radiación y temperatura con la variable respuesta de ozono equivalente [ppb].

Tabla 10. Correlación de Spearman entre máximos de ozono equivalente con radiación y temperatura medida en la estación Las Condes.

Ozono equivalente [ppb]	Radiación W/m ²	Temperatura °C ¹
Coeficiente de correlación.	0.564	0.532
p-valor	2.20e-16	2.20e-16

¹ Anexo 14 se muestra la correlación entre la temperatura entregada por equipos referenciales y los sensores de temperaturas integrados en los nodo sensores.

Los coeficientes de radiación y temperatura mostrados en la Tabla 10, indican correlaciones moderadas con la variable respuesta de O₃, y similares entre sí. Este tipo de análisis ha sido replicado en otros estudios, encontrándose correlaciones adecuadas de la radiación con la variable explicativa de O₃, debido a la naturaleza fotoquímica de este contaminante y relaciones fuertes de la temperatura con la variable de O₃. Esto último sugiere que las reacciones de O₃ son exotérmicas (Toro A et al., 2015).

A continuación, se presenta una variación temporal entre las variables mencionadas durante el periodo de otoño- invierno.

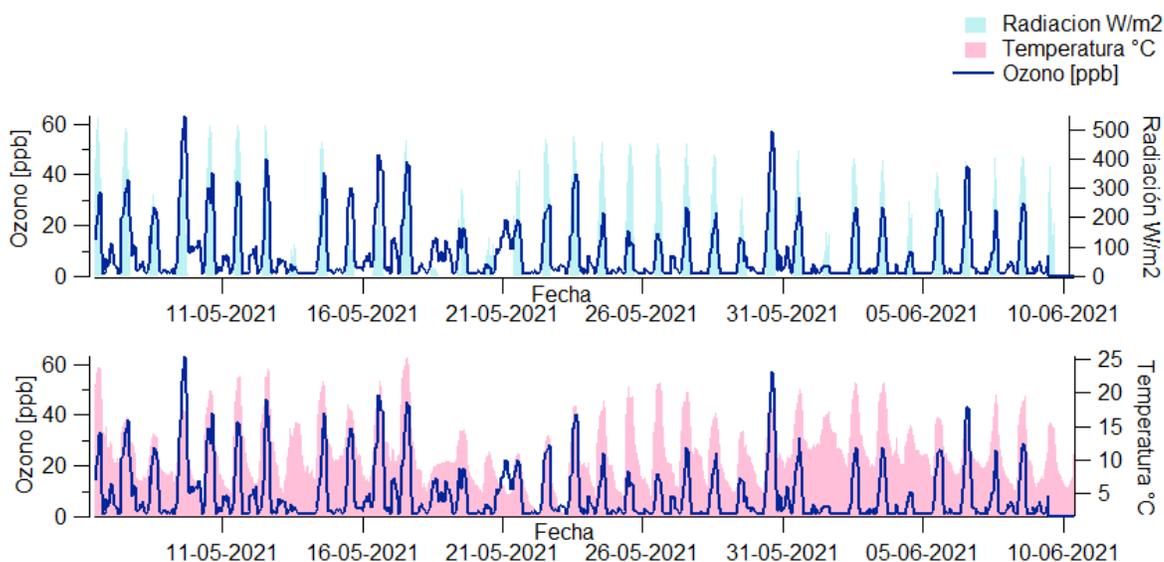


Figura 15. Variación temporal de radiación, temperatura y ozono equivalente [ppb].

La Figura 15 evidencia que los máximos en O₃ equivalente [ppb] se relacionan con los máximos en temperatura y radiación, confirmando la similitud entre los coeficientes de correlación de temperatura y radiación. Por lo tanto, se selecciona la temperatura como variable explicativa en el modelo de RLM, dada la cantidad y facilidad de encontrar estos datos en las redes de monitoreo referenciales y/o equivalentes, evitando así la multicolinealidad en la ecuación de ajuste.

3.2.1.3 Análisis del comportamiento de los datos en función de la temperatura.

La temperatura tiene implicancias tanto en el funcionamiento del sensor, como en el proceso de formación de O₃, por lo que es necesario evaluar los datos de los sensores en función de las temperaturas que mide cada nodo, a continuación, se presenta una regresión lineal entre los datos crudos del sensor ID 99 en la campaña otoño- invierno y verano, con los datos de concentración de O₃ obtenidos desde la estación referencial de Las Condes.

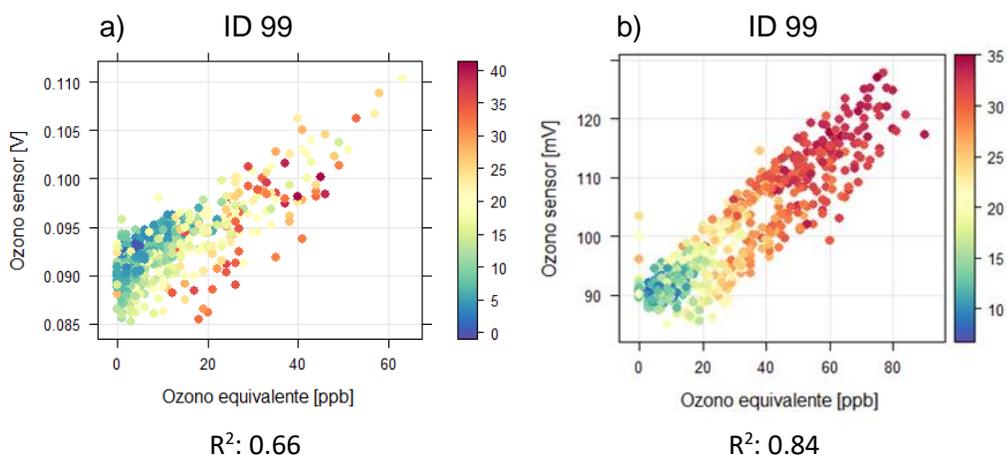


Figura 16. Gráficas de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por sensor ID 99, considerando la temperatura como tercera variable. a) Campaña otoño- invierno, b) Campaña Verano.

La Figura 16 b) evidencia que existe una relación lineal mejorada entre los datos crudos del sensor y la variable de ozono equivalente, para la campaña de verano en Las Condes, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.84, a comparación con la campaña en invierno, Figura 16 a), con un R^2 de 0.66. Con respecto al comportamiento de los datos en función de la temperatura, es observable que, en la campaña de verano, a medida que la temperatura aumenta gradualmente, la concentración de O_3 también aumenta. No obstante, para la campaña de otoño, Figura 16 a), se observa que los datos que presentan altas temperaturas (coloreados de rojo) no están necesariamente relacionados con altas concentraciones de O_3 .

Se muestra el comportamiento de los datos separados por rangos de temperatura (identificados a través del primer y tercer cuartil de los datos de entrenamiento), del sensor ID 99 para campaña de otoño – invierno, y verano (Anexo 15 y Anexo 16 muestran el comportamiento de todos los sensores por rangos de temperatura para campaña otoño- invierno, y verano respectivamente).

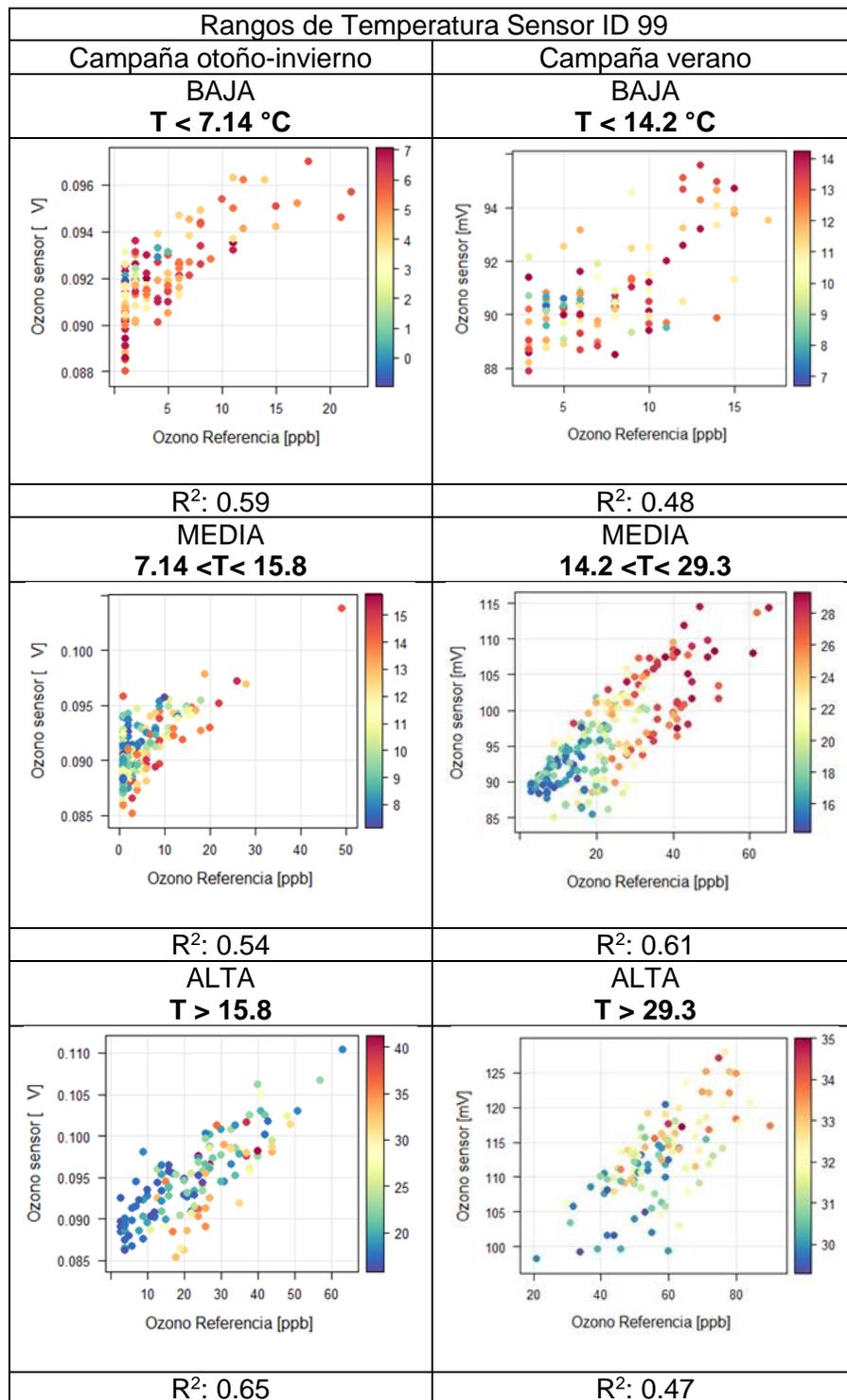


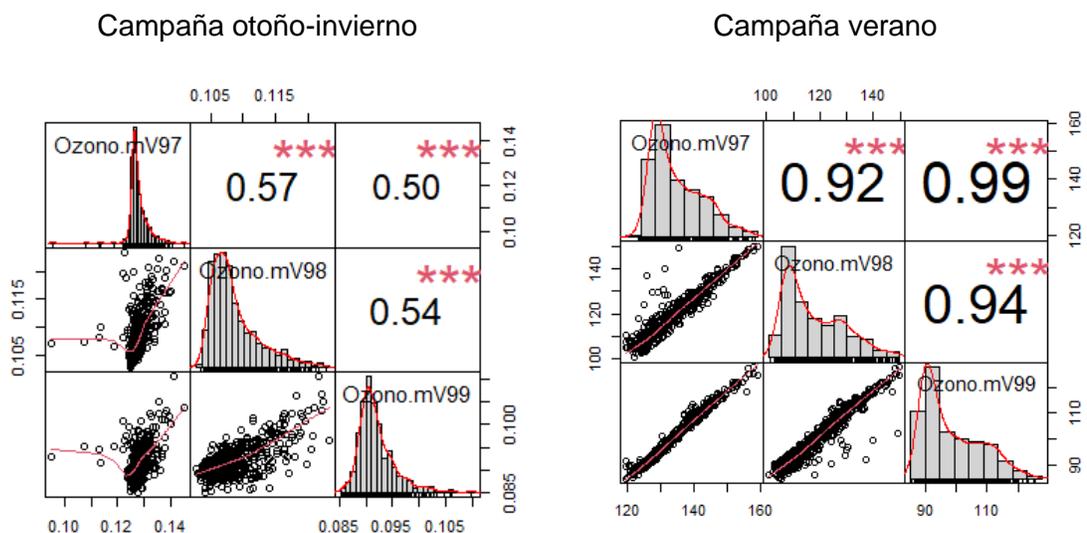
Figura 17. Representación por rangos de temperatura de sensor ID 99.

La Figura 17 muestra que para la campaña de otoño-invierno, a temperaturas altas, la relación lineal entre los datos crudos obtenidos por el sensor 99 y los datos de O_3 equivalente, mejora en relación con temperaturas menores a $15.8^{\circ}C$, obteniéndose un R^2 :0.65. En tanto, para la campaña de verano la mejor relación lineal se obtiene a temperaturas medias entre $14.2^{\circ}C$ y $29.3^{\circ}C$, con un R^2 : 0.61, y no a temperaturas mayores de $29.3^{\circ}C$, como es de esperar dada la relación de la temperatura con la fotoquímica de formación de O_3 . Una de las razones es que a temperaturas por sobre los $25^{\circ}C$, la solubilidad del O_3 disminuye en la solución electrolítica de la celda electroquímica, disminuyendo el transporte en masa al interior del sensor, como ha sido mencionado anteriormente.

3.2.1.4 Modelo estadístico de regresión lineal múltiple.

La ecuación de ajuste para el modelo de RLM contempla como variable explicativa algunos de los parámetros mencionados anteriormente, los cuales se seleccionaron por medio de la correlación que presentan con la variable respuesta, el efecto que tienen sobre la respuesta del sensor, como variables meteorológicas de temperatura del sensor y humedad relativa, y por la importancia de su presencia en la formación química del O_3 , como concentraciones referenciales de NO_2 .

Para generalizar la ecuación de ajuste, inicialmente se analizó la correlación de Spearman entre las señales crudas entregadas por los sensores, como se muestra en la siguiente figura, para las campañas de otoño-invierno y verano en Las Condes.



¹Nivel de significancia (p-valor < 0.05): "****" 0.001; "***" 0.01; "**" 0.05; "." 0.1; " " 1.
 Figura 18. Correlación de Spearman entre los Sensores con ID 97, ID 98, e ID 99.

Las correlaciones entre los sensores, para ambas campañas de monitoreo en Las Condes, son significativas para los datos de entrenamiento, con coeficientes de correlación positiva moderada para la campaña de otoño, mientras que para la campaña de verano se observa entre los sensores una correlación positiva muy alta, por lo que los parámetros que componen la ecuación de ajuste serán utilizados para la modelación de las concentraciones de todos los sensores. Las correlaciones entre sensores son mayores en la campaña de verano dado un aumento de las concentraciones de O₃ en esta temporada, por un incremento en temperatura e insolación que favorecen la cinética de reacciones fotoquímicas de formación de O₃. Estas mayores concentraciones favorecen su detección por parte de los sensores, implicando mejoras en las señales de cada uno de ellos

En Anexo 17 y Anexo 18, se presentan variadas ecuaciones que ajusten a los datos obtenidos por los sensores dispuestos en la campaña de otoño-invierno y verano,

respectivamente. Para evaluar la ecuación de ajuste seleccionada, los datos otorgados por los sensores debieron ser filtrados eliminando del set de datos, a aquellos que correspondían a concentraciones de O₃ equivalente “cero”. La selección de la ecuación lineal múltiple se realizó evaluando el cumplimiento de los supuestos, el coeficiente de determinación ajustado (R²- ajustado) para determinar la variabilidad en la respuesta que fue explicada por cada modelo y la significancia de cada parámetro en el modelo estudiado (Diez et al., 2021). La ecuación de ajuste se compone de variables significativas como señales de sensores de O₃ en voltaje, temperatura medida por el sensor inserto en cada nodo sensor, NO₂ y humedad relativa, estos dos últimos obtenidos desde la estación referencial de Las Condes.

En Tabla 11 se presenta la evaluación de la ecuación seleccionada para cada rango de temperatura, con el coeficiente que acompaña a cada variable explicativa, el parámetro lambda para aquellas ecuaciones que necesitaron una transformación Box-Cox, y el coeficiente de determinación ajustado (R² ajustado).

Tabla 11. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de otoño en Las Condes.

Ec.	$O_3 \text{ [ppb]} = \beta_0 + \beta_1 * O_3 \text{ mV} + \beta_2 * NO_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 * HR + \beta_4 * T^\circ_{\text{sensor}}$							
ID 99	T°	β_1	β_2	β_3	β_4	β_0	λ^1	R ² ajustado.
Otoño	BAJA	2.75e2 ***	-4.90e-2 ***	-2.70e-2 ***	0.112 ***	-21.7 ***	0.0606	0.712
	MEDIA	1.35e3 ***	-4.40e-2 **	-1.40e-2	0.713 ***	-1.23e2 ***	-	0.623
	ALTA	2.09e3 ***	-1.80e-2	0.124 *	0.674 ***	-195 ***	-	0.748

Ec.	$\text{Log}(\text{O}_3 \text{ [ppb]}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{O}_3 \text{ mV} + \beta_2 \cdot \text{NO}_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 \cdot \text{HR} + \beta_4 \cdot \text{T}^\circ_{\text{sensor}}$							
ID 99	T°	β_1	β_2	β_3	β_4	β_0	λ^1	R ² ajustado.
Verano	BAJA	0.177 ***	-7.00e-3	-1.30e-2 ***	3.80e-2 *	-13.7 ***	-	0.497
	MEDIA	0.322 ***	1.70e-2	-8.30e-2 ***	0.690 ***	-28.1 ***	0.788	0.789
	ALTA	0.111 ***	7.20e-2 ***	-6.00e-3	5.30e-2	-7.07 ***	2	0.674

¹Lambda (λ) para realizar la conversión de los datos realizada por la transformación Box Cox

²Nivel de significancia (p-valor < 0.05): "****" 0.001; "***" 0.01; "**" 0.05; "." 0.1; " " 1.

Se presenta el cumplimiento de los supuestos interpuestos por el modelo de RLM por parte de la ecuación de ajuste seleccionada para cada rango de temperatura.

Tabla 12. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM.

Sensor	Campaña otoño ID 99			Campaña verano ID 99		
	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta
Normalidad	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Homocedasticidad	✓	X	X	X	✓	✓
Independencia	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Multicolinealidad	✓	✓	✓	✓	✓	✓

La homocedasticidad (varianza constante de los residuos), es el principal supuesto que el modelo lineal seleccionado para cada campaña no cumple. Lo anterior puede tener variadas causas como valores atípicos que no hayan sido eliminados en el tratamiento de datos, que los datos transformados no cumplan con los supuestos de Gauss de normalidad de residuos, la posible omisión de variables explicativas en el modelo lineal, entre otras. Todas estas causas podrían generar que los datos sigan una tendencia diferente a la propuesta con el modelo de regresión lineal, es decir, que el modelo lineal

seleccionado para cada campaña no logra ajustarse correctamente a los datos para los diferentes rangos de temperatura, implicando que este pierda eficiencia y fiabilidad de los datos transformados por el modelo (J. F. López, n.d.; Zapata, n.d.).

3.2.2 Campaña temporada verano en localidad de Los Maitenes y Valle Alegre en Región de Valparaíso.

3.2.2.1 Análisis de las señales crudas de sensores electroquímicos.

Los datos de señales electroquímicas obtenidas por el sensor ID 97 y 99, dispuesto en la localidad de Valle Alegre y Los Maitenes respectivamente, son comparadas con datos de concentración de O₃ obtenidas por la estación de monitoreo equivalente Los Maitenes y la estación de monitoreo en Valle Alegre, a través, del Sistema de Información Nacional de Calidad de Aire (SINCA). El sensor de temperatura y humedad relativa instalados al interior de los nodo sensores presentaron fallas durante esta campaña, por lo que los datos fueron reemplazados por datos de temperatura y humedad relativa obtenidos de la estación meteorológica principal (267310 E 6371939 N), a través de la red SINCA. Cabe mencionar que los datos de temperatura y humedad relativa en las estaciones Valle Alegre y Los Maitenes no se encontraban disponibles para el rango temporal al que corresponde esta campaña. A continuación, se presenta una variación temporal de los datos de concentración de ozono equivalente, señales electroquímicas en mV, temperatura y humedad relativa referenciales, correspondientes al periodo de tiempo desde el 17/03/2022 al 22/03/2022 (para ver variación temporal completa revisar Anexo 23).

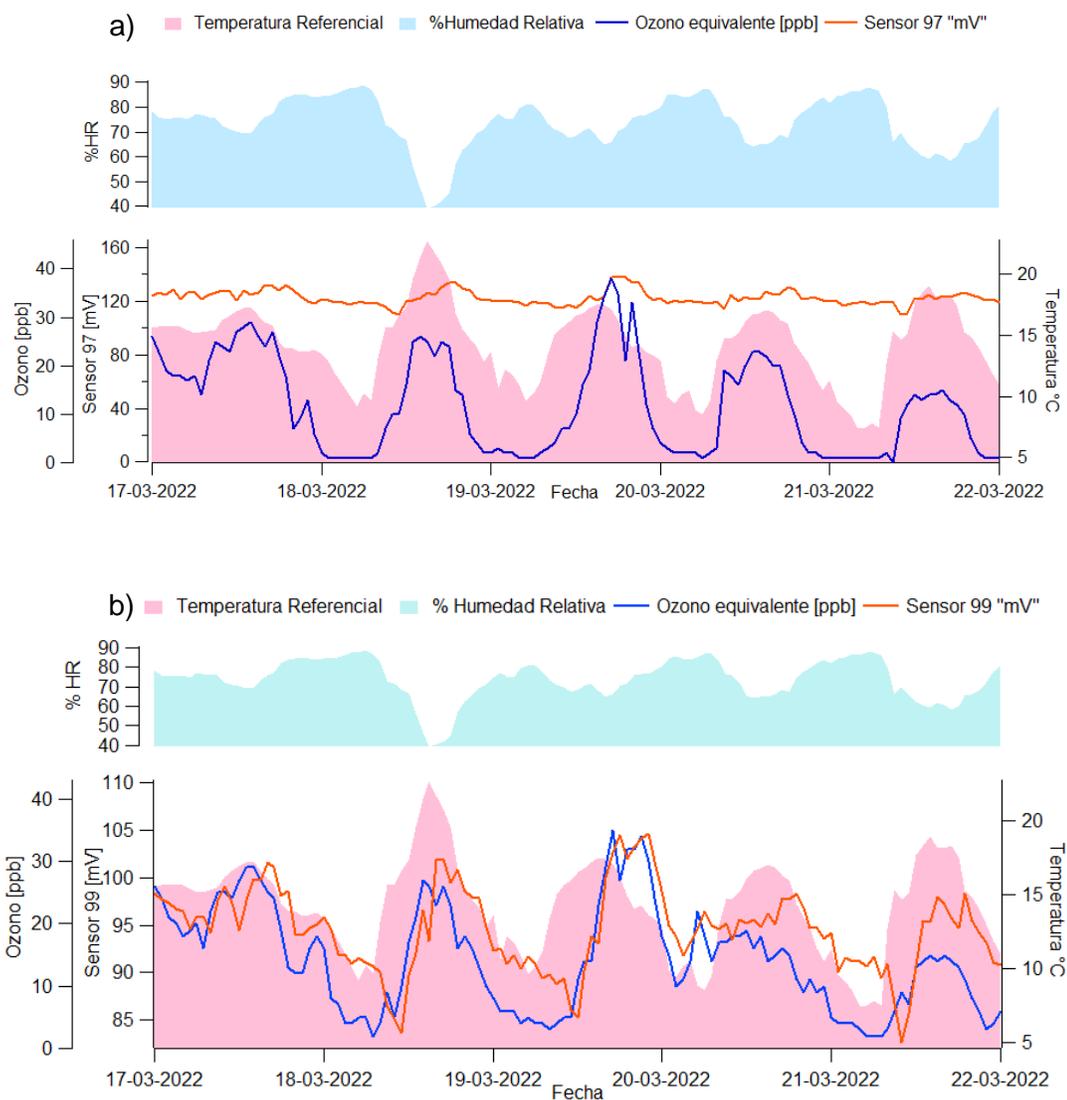


Figura 19. Variación temporal de señales crudas de sensores con respecto a temperatura y concentración de ozono equivalente. a) Estación Valle Alegre (sensor ID 97), b) Estación Los Maitenes (sensor ID 99).

La Figura 19.b), evidencia que en general los máximos de la señal entregada por el sensor ID 99 son correspondientes con los máximos de concentración de O_3 equivalente, por el contrario, el sensor ID 97 no presenta señales concordantes con los máximos en concentración de O_3 equivalente mostrado en la Figura 19 a). Adicionalmente, en Figura

19 b), para sensor ID 99, existe un desfase entre la señal entregada por el sensor y la concentraciones de O_3 de monitores equivalentes de calidad de aire, existiendo un retardo en la señal del sensor, esto posiblemente ocurre ya que los sensores expuestos a una humedad superior al 60% comienzan a absorber agua, implicando que el electrolito de ácido sulfúrico acuoso (H_2SO_4) a cargo del transporte iónico dentro de la celda electroquímica absorba humedad y disminuya su concentración, dificultando el contacto eléctrico iónico entre los electrodos generando una disminución en la sensibilidad a la reducción electroquímica del contaminante dentro de la celda, en este caso O_3 (Alphasense Ltd, 2015). Otra posible causa en este retardo en la señal es la presencia de interferentes, que dificulten la medición de O_3 , tal es el caso de SO_2 el cual es abundante en la zona, siendo incluso el causante de episodios de contaminación que afectaron directamente a la comunidad. Según el fabricante se tiene que por cada 5 ppm que el sensor mida de SO_2 , la señal del sensor disminuye en un 3% (Alphasense Ltd., 2019). Este comportamiento no fue observado en las campañas de Las Condes, dado que la humedad relativa se encontraba por debajo del 80%, a diferencia de Los Maitenes que presenta humedades relativas de hasta 90 %. Adicionalmente la zona central de la Región Metropolitana se caracteriza por altas concentraciones de NO_2 y COV, los cuales son transportadas a Las Condes generando posteriormente O_3 por medio de reacciones fotoquímicas. Esto implica la baja presencia de interferentes en la campaña de medición en Las Condes, mejorando las señales eléctricas que genera el sensor en presencia de altas concentraciones de O_3 .

3.2.2.2 Análisis de correlación de Spearman para variables explicativas.

Se evalúa la relación entre las variables explicativas de interés y la variables respuesta de concentración de O_3 equivalente [ppb], a través de la correlación de Spearman con

el 70% de los datos de entrenamiento. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 13. Coeficientes de correlación de Spearman, y valores de significancia de las variables explicativas y la variable respuesta de ozono equivalente [ppb].

97	ID	O ₃ [ppb]	O ₃ mV	NO ₂ [ppb]	SO ₂ [ppb]
		Coef. Correlación	0.582	-0.110	0.136
		p-valor ¹	2.20e-16	4.75e-05	4.73e-07
			Humedad Relativa %	Temperatura sinca °C	Radiación W/m ²
		Coef. Correlación	-0.442	0.569	0.384
99		p-valor ¹	2.20e-16	2.20e-16	2.20e-16
	ID	O ₃ [ppb]	O ₃ mV	NO ₂ [ppb]	SO ₂ [ppb]
		Coef. Correlación	0.770	-0.469	-0.224
		p-valor ¹	2.20e-16	2.20e-16	3.43e-16
			Humedad Relativa %	Temperatura sinca °C	Radiación W/m ²
	Coef. Correlación	-0.323	0.414	0.195	
	p-valor ¹	2.20e-16	2.20e-16	1.39e-12	

¹Nivel de significancia (p-valor < 0.05): "****" 0.001; "***" 0.01; "**" 0.05; "." 0.1; " " 1.

La Tabla 13, evidencia que el grado de correlación de la señal de O₃ en mV, con la variable respuesta de O₃ [ppb] para el sensor ID 99, posee un grado de correlación positiva alta y significativa, mientras que para el sensor ID 97 la correlación es positiva moderada (Martínez Rebollar & Campos Francisco, 2015). Se tiene que para ambos sensores el grado de correlación monótona con la variable respuesta es mayor para la variable de temperatura, por lo que se escogerá por sobre la variable de radiación, al igual que en análisis anteriores en Las Condes. Para el sensor ID 97 ubicado en Valle Alegre la correlación de SO₂ con la variable respuesta de O₃ es positiva muy baja, mientras que para ID 99 la correlación es negativa baja, por lo que el comportamiento de este contaminante en cada localidad no es el mismo.

3.2.2.3 Análisis del comportamiento de los datos en función de la temperatura.

La zona costera posee un clima templado cálido, con temperaturas moderadas con una gran nubosidad que se observa casi todo el año. La temperatura y la humedad de la zona están influenciadas por el dominio marítimo dando paso a una neblina de baja altura (Ministerio del Medio Ambiente, 2019). La presencia de nubosidad implica la disminución de radiación que llega a la tierra (Zamrodah, 2016), por lo tanto se evidencia una disminución en la temperatura por la menor absorción de radiación en el aire que genera calentamiento por el aumento en la vibración de las moléculas que componen el aire, y menores concentraciones de O_3 , ya que, no se favorecen las reacciones fotoquímicas. Dado esto y las correlaciones observadas en la Tabla 13, se evalúa la relación entre las señales de ozono y las concentraciones de ozono equivalente, en función de la temperatura.

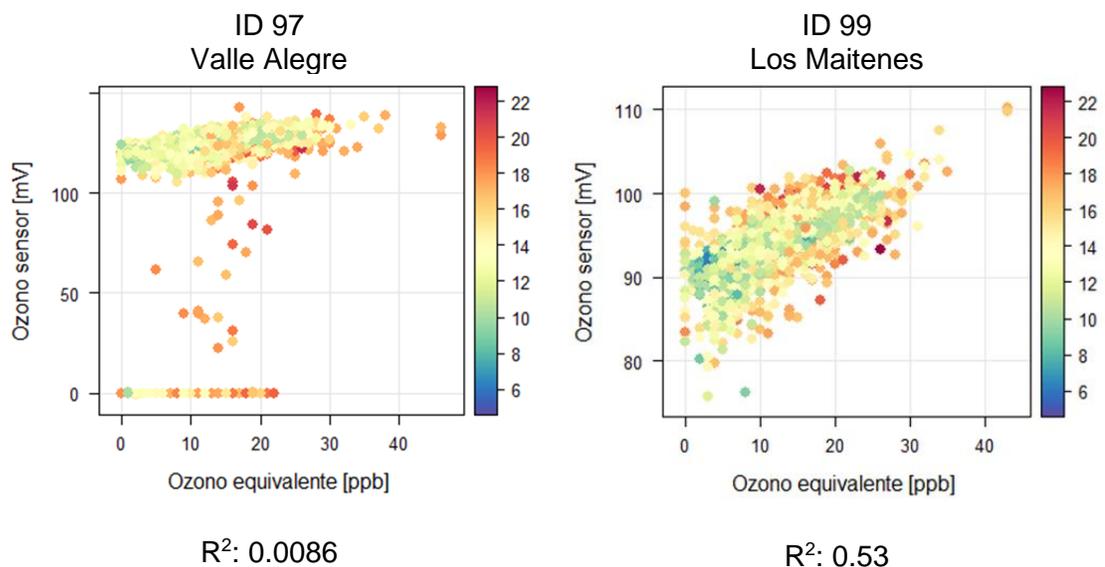


Figura 20. Gráfica de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por el sensor electroquímico, considerando la temperatura como tercera variable.

La regresión lineal entre los datos crudos entregados por el sensor y las concentraciones de O_3 equivalente presentan mayor coeficiente de determinación (R^2) para ID 99 ubicado en la localidad de Los Maitenes. El R^2 generado por los datos crudos del sensor ID 97 fue menor al de el sensor ID 99, siendo de 0.0086, evidenciando un comportamiento relativamente constante de los datos obtenidos por el sensor, es decir, que la señal no aumentó al aumentar la concentración de O_3 determinado por equipos equivalentes de monitoreo. Se evaluaron los datos crudos de ambos sensores en función de rangos de temperatura determinados por el primer y tercer cuartil de los datos de entrenamiento.

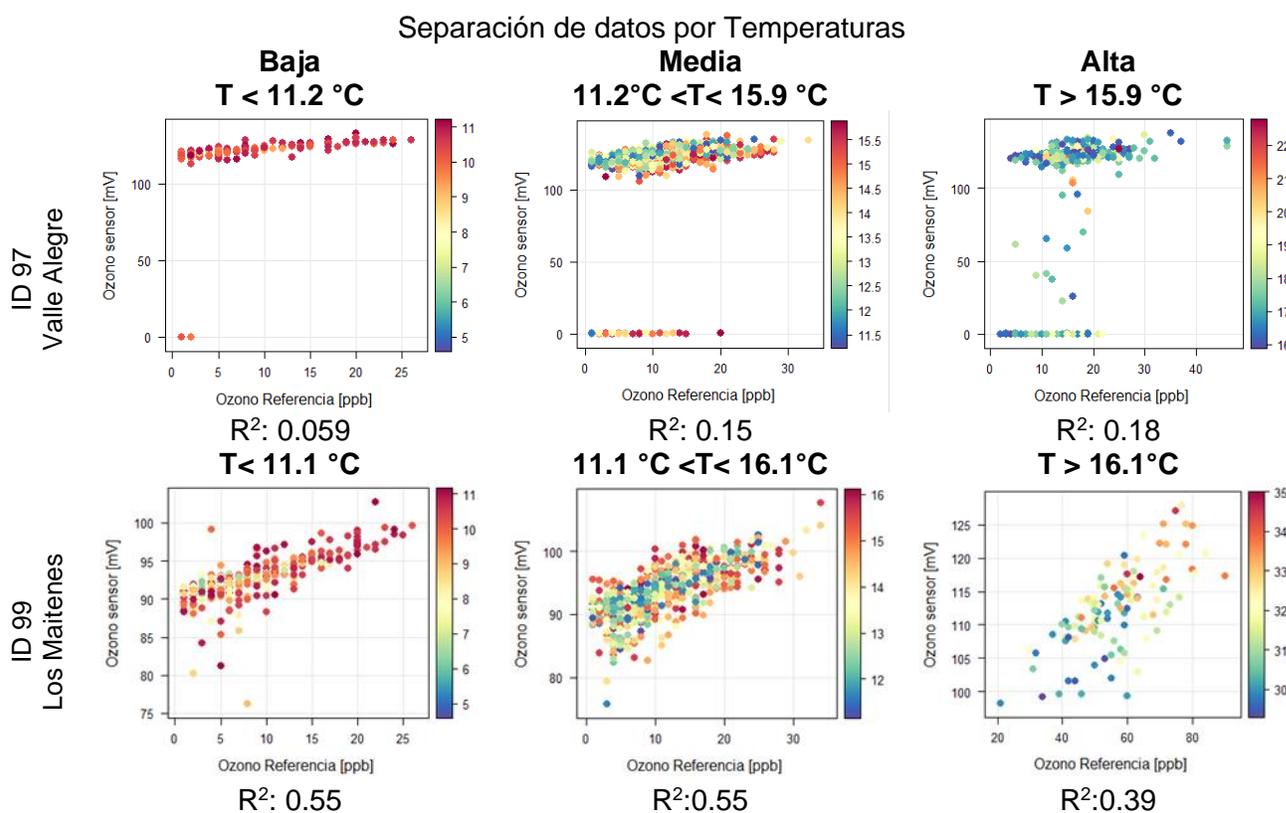


Figura 21. Representación por rangos de temperatura de sensor ID 97 y 99.

En todos los rangos de temperatura el sensor ID 99 ubicado en Los Maitenes, presenta coeficientes de determinación mayores en comparación con los mostrados por el sensor ID 97 ubicado en Valle Alegre, es decir, que el sensor ID 99 explica en un mayor porcentaje la variabilidad presente en la variable independiente, correspondiente a la concentración de O₃ equivalente. A pesar de ello, se evidencia que al evaluar por rangos de temperatura los datos del sensor ID 97, el coeficiente de determinación (R²) mejora desde un valor de 0.0086 con la totalidad de los datos, hasta un 0.059, 0.15, y 0.18 para temperaturas bajas, medias y altas respectivamente.

3.2.2.4 Modelo estadístico de regresión lineal múltiple.

Las variables explicativas fueron seleccionadas mediante el análisis de correlación de Spearman presentadas en la Tabla 13, las cuales corresponden a señal electroquímica de sensores en mV, variables meteorológicas como humedad relativa y temperatura, y el principal contaminante interferente en la zona de estudio el SO₂. Adicionalmente al evaluar los diferentes modelos de ajuste seleccionados, aquellos que presentaron esta variable en vez de NO₂, mostraron mayor coeficiente de determinación ajustado (R² ajustado) indicando que el modelo es capaz de explicar la variabilidad observada en la variable respuesta (James et al., 2014).

La Tabla 14, muestra los coeficientes que acompañan a cada variable explicativa, lambda para aquellas ecuaciones que necesitaron una transformación Box-Cox, y el coeficiente de determinación ajustado (R² ajustado.)

Tabla 14. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de verano en Valle Alegre y Los Maitenes.

Ec	O_3 [ppb] = $\beta_0 + \beta_1 \cdot O_3$ mV + $\beta_2 \cdot SO_2$ [ppb] + $\beta_3 \cdot HR$ + $\beta_4 \cdot T^\circ$							
ID 97	T°	β_1	β_2	β_3	β_4	β_0	Λ^1	R^2 ajustado.
Valle Alegre	BAJA	0.00647 ***	0.0267 ***	0.00446	0.173 ***	-2.31 ***	-0.505	0.353
	MEDIA	0.0171 ***	0.00604	-0.0184*	0.364 ***	-2.61 *	0.303	0.296
	ALTA	0.0276 ***	-0.106 ***	-0.00233	0.211	1.88	0.666	0.312
Ec	$\text{Log}(O_3$ [ppb]) = $\beta_0 + \beta_1 \cdot O_3$ mV + $\beta_2 \cdot SO_2$ [ppb] + $\beta_3 \cdot HR$ + $\beta_4 \cdot T^\circ$							
ID 99	T°	β_1	β_2	β_3	β_4	β_0	Lambda*	R^2 ajustado.
Los Maitenes	BAJA	0.314 ***	0.0305 ***	0.0320 ***	0.0847 ***	-31.5 ***	1.55	0.697
	MEDIA	0.220 ***	0.00628 ***	0.00465	0.0969 ***	-20.4 ***	1.76	0.596
	ALTA	0.140 ***	-0.0108 ***	-0.0171 **	-0.104 **	-7.62 ***	1.84	0.464

¹Lambda (λ) para realizar la conversión de los datos realizada por la transformación Box Cox

²Nivel de significancia (p-valor < 0.05): "****" 0.001; "***" 0.01; "**" 0.05; "." 0.1; " " 1.

El modelo seleccionado que ajusta a los datos entregados por el sensor ID 97 corresponde a un modelo lineal, mientras que para el sensor ID 99 corresponde a un modelo en donde la variable independiente se somete a una transformación logarítmica, para linealizar la relación entre variable respuesta y variables explicativas, ya que homogenizan la base de datos, permitiendo favorecer el cumplimiento de supuestos como la normalidad de los residuos (Montero, 2016) . La elección de cada modelo se

realizó seleccionando aquellos que presentaron mejores valores de coeficiente de determinación ajustados, además de que cumplieran con la mayor cantidad de supuestos interpuestos por el modelo de RLM, ya que coeficientes de determinación altos no necesariamente indican que el modelo tiene un buen ajuste.

A continuación, se presenta la tabla con el cumplimiento de los supuestos interpuestos por el modelo de RLM, para los diferentes rangos de temperatura.

Tabla 15. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM.

Sensor	ID 97			ID 99		
	Baja	Media	Baja	Media	Baja	Media
Normalidad	X	X	X	✓	✓	✓
Homocedasticidad	X	X	X	X	X	X
Independencia	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Multicolinealidad	✓	✓	✓	✓	✓	✓

El sensor ID 97 ubicado en la localidad de Valle Alegre no cumple con el supuesto de normalidad de residuos, lo cual favorece la violación del supuesto de homocedasticidad (Zapata, n.d.). Adicionalmente, los coeficientes de determinación ajustados (R^2 ajustado) para cada rango de temperatura son menores al 50 %, lo cual trae consigo que el modelo lineal seleccionado no explique la variabilidad observada en la variable respuesta o dependiente, por lo que los datos podrían seguir otra tendencia, diferente a la descrita por el modelo seleccionado, implicando la heterocedasticidad de los residuos.

El modelo aplicado a los datos entregados por el sensor ID 99 cumple el supuesto de normalidad para todos los rangos de temperatura. Contrariamente, el supuesto de homocedasticidad fue violado en todos los rangos de temperatura, lo cual puede deberse, como ha sido comentado para otras campañas de monitoreo, a la presencia de datos atípicos que no hayan sido eliminados en el tratamiento de datos, la omisión de

variables explicativas, o que el modelo lineal seleccionado no pueda seguir la tendencia de los datos.

3.3 Evaluación del desempeño de los sensores de ozono, por medio de la comparación de sus mediciones, con las realizadas por instrumentos equivalentes dispuestos en estaciones referenciales de monitoreo de calidad del aire en las distintas zonas de estudio.

Las salidas de voltaje registradas por los sensores electroquímicos que fueron ajustadas a unidades de concentración son evaluadas con respecto a los valores de O₃ medidos por los instrumentos referenciales. Para las campañas de monitoreo en Las Condes, y las realizadas en Los Maitenes y Valle Alegre, se evalúa el desempeño de **cada uno de los sensores** por medio de requisitos de rendimiento estipulados por la EPA como sesgo y raíz del error cuadrático medio (RMSE) (Ron Williams et al., 2014).

Análogamente, la EPA proporciona un enfoque de rendimiento de los sensores, por **triplicado**, para aplicaciones de monitoreo informativo y suplementario no reglamentario en entornos ambientales, exteriores y de sitio fijo, el cual es aplicado solo a los datos ajustados a unidades de concentración obtenidos en la campaña de Las Condes en verano, ya que cumple con las exigencias de instalación y temporalidad.

3.3.1 Evaluación de desempeño de sensores según guía de sensores de aire desarrollada por la EPA, en Las Condes en Región Metropolitana en temporada otoño – invierno, y verano.

Se presentan los resultados de las métricas utilizadas para la evaluación del rendimiento del modelo de calibración en la traducción de las señales del sensor en estimaciones de concentración para los datos de prueba, correspondientes al 30% de los datos totales, para las campañas realizadas en otoño-invierno y verano, en Las Condes.

Tabla 16. Métricas de evaluación del modelo según objetivos de rendimiento sugeridos para la clasificación de uso de sensor por la EPA para los sensores ID 97,98 Y 99.

Campaña Otoño- Invierno	ID	Resolución Temporal (segundos)	Número de datos	R ²	sesgo %	RMSE [ppb]
	97	30	236	0.87	56.2	3.90
	98	30	272	0.80	74.1	5.22
	99	30	273	0.88	77.4	3.88
Campaña Verano	ID	Resolución Temporal (segundos)	Número de datos	R ²	sesgo %	RMSE [ppb]
	97	10	190	0.72	27.1	6.28
	98	10	219	0.92	35.2	5.89
	99	10	221	0.92	33.1	5.94

El uso específico que tengan los sensores de bajo costo depende de su desempeño, el cual se mide a partir de métricas descritas por la EPA como sesgo, precisión y completitud (Ron Williams et al., 2014). Para determinar el desempeño se considera el sesgo, el cual en los tres sensores en la campaña otoño-invierno se encuentra por sobre el 50%, impidiendo que los sensores durante esta campaña tengan una tipificación de uso. En tanto para la campaña de verano el área de aplicación de los sensores ID 98 y 99, según el sesgo, corresponde a educación e información del estado del contaminante, mientras que el sensor ID 97 que presenta un sesgo menor de 27.1% tiene una tipificación de uso de caracterización e identificación de puntos calientes de O₃.

Para la campaña otoño-invierno se observa que el sensor ID 98, en comparación con sensor ID 97 y 99, posee el mayor RMSE de 5.22 [ppb], mientras que para la campaña de verano el sensor ID 97 es quien presenta el mayor RMSE de 6.28 [ppb]. Este parámetro indica mayor variabilidad entre las concentraciones modeladas por cada sensor en su respectiva temporalidad, y las concentraciones de O₃ obtenidas por métodos equivalentes; esto es consecuente además con un menor coeficiente de

determinación, el cual indica para la campaña de otoño que el modelo aplicado al sensor ID 98 explica en un 80% la variabilidad presente en las concentraciones de O_3 determinadas por métodos equivalentes mediante las variables explicativas seleccionadas, mientras que el modelo aplicado a los datos del sensor ID 97 para la campaña de verano, explica en un 72% la variabilidad de la variable respuesta. A partir de los datos modelados se generan variaciones temporales semanales y diarias de las concentraciones obtenidas a través del modelo de RLM seleccionado, y de las concentraciones de ozono obtenidas por monitores de calidad de aire equivalentes (ver variaciones de todos los sensores en Anexo 22).

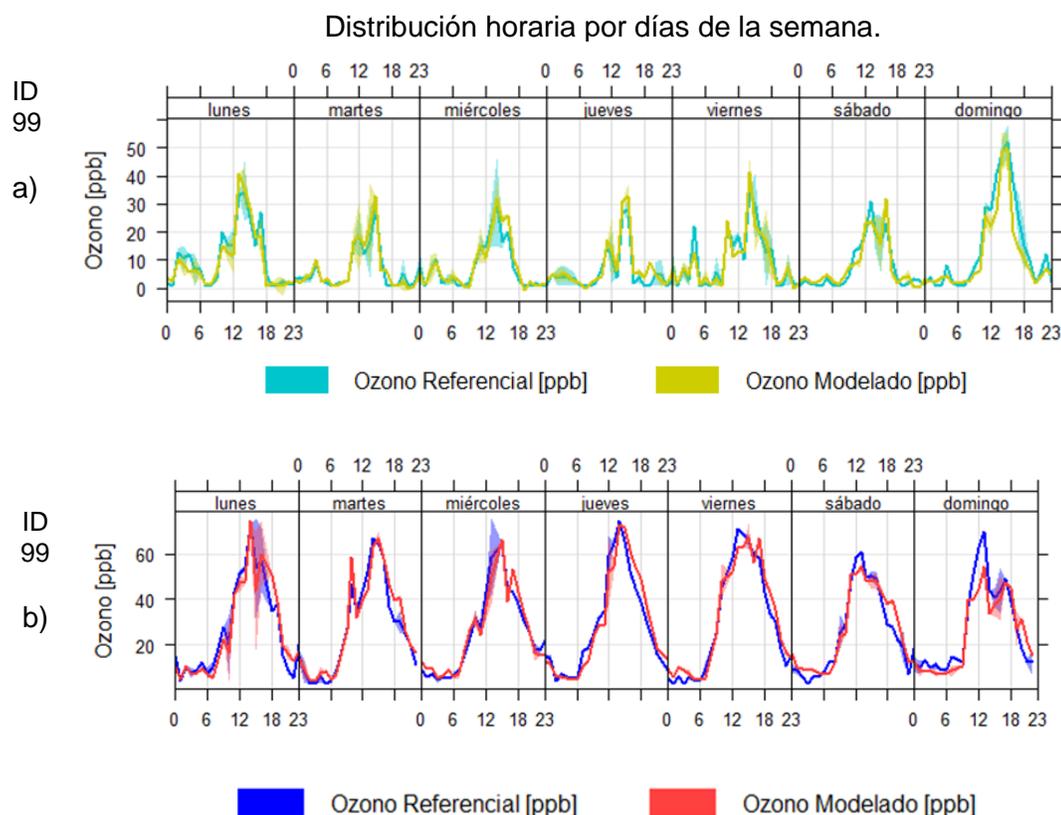


Figura 22. Distribuciones semanales de concentraciones de ozono [ppb]

La Figura 22 a) , muestra la variación temporal semanal de las concentraciones de O_3 medidas en la comuna de Las Condes, durante el periodo de Mayo a Junio del 2021, periodo en el cual la ciudad de Santiago debido a la contingencia sanitaria se encontraba en Paso 2 o de Transición , el cual consiste en limitación de desplazamiento los fines de semana y festivos, además de toque de queda desde las 22:00 hasta las 5:00 AM (Las Condes al día, 2021). Adicionalmente, comunas céntricas de la ciudad como Santiago, se encontraban en la misma situación sanitaria. A partir de la Figura 22 a), es posible observar que el ciclo diario de O_3 presenta sus máximos entre las 13:00 y las 16:00 horas, periodo coincidente con los máximos de insolación solar, temperatura y por lo tanto de actividad fotoquímica para la producción de ozono (R. G. Morales, 2006; Toro A et al., 2015). En tanto Figura 22 b) las concentraciones máximas de ozono en verano fueron superiores a 60 ppb, mayores a las observadas en otoño, las cuales estuvieron por debajo de los 50 ppb aproximadamente; máximos que se adelantaron una hora en verano, desde las 12:00 hasta las 16:00 horas, en comparación con la campaña de otoño. Estos máximos presentados en verano una hora antes que en otoño, se debe a un adelanto en una hora a la salida del sol al amanecer, implicando el calentamiento de las laderas que generan masas turbulentas convectivas de aire cálido que desplazan la base de inversión térmica más temprano, favoreciendo la mezcla de contaminantes precursores de O_3 y la circulación de las masas de aire predominantes entre valles y montañas que controlan los vientos superficiales, esta circulación impulsada térmicamente define los vientos ascendentes del sur-oeste en la tarde, y vientos descendentes del noreste al atardecer (Seguel et al., 2020).

El patrón nocturno de O_3 desde las 18:00 a 6:00 AM presenta mínimos en concentración cerca de la superficie, demostrando que los procesos que agotan O_3 como reacciones de terminación (Ecuación 14) o de titulación de este (Ecuación 10), son eficientes durante la noche (Seguel et al., 2013) . Es importante evidenciar en Figura 22 a), que se observa un aumento en concentración mostrado antes de las 6:00 AM, el cual puede estar relacionado con la formación de una capa de inversión térmica nocturna de baja altura, que impide los flujos convectivos y promueve la acumulación de masas de aire envejecidas, con remanentes en concentración de ozono acumulada durante el día. Esta capa nocturna es destruida por procesos de convección iniciados por el calentamiento solar superficial que genera remolinos turbulentos que desplazan la base de esta inversión térmica, favoreciendo la mezcla vertical de contaminantes. La actividad laboral en la ciudad inicia tempranamente con un alto flujo vehicular, el cual implica uno de los máximos en emisión de NO_x durante el día, aproximadamente el 71% (Seguel et al., 2012)), disminuyendo la concentración de O_3 matutino debido a la reacción de titulación que protagoniza con NO , para dar formación a NO_2 . Finalmente, el máximo en concentración de ozono diario observado se debe a la producción fotoquímica in situ por parte del NO_2 generado por fotólisis que iniciará el ciclo de formación de O_3 . Contrariamente, en la temporada de verano, Figura 22 b), no se observa un aumento a las 6:00 AM, ya que las concentraciones de NO_x emitidas durante la tarde por el tránsito vehicular eliminan parte del O_3 presente por medio de reacciones de titulación (Ecuación 10) y terminación (Ecuación 14) favorecidos en verano por el mayor rango de horas de insolación.

En Figura 22 a), el domingo, día de fin de semana, es quien presenta la señal más clara y de mayor concentración de O_3 , esto dado que Santiago es una ciudad limitada por

COV durante la semana y sucede el denominado “efecto fin de semana”. Es decir, que durante la semana la mayor emisión de contaminantes precursores corresponde a NOx por parte del sector de transporte, a pesar de que de igual forma las emisiones evaporativas de combustibles contribuyen con COV, su aporte es menor en comparación con los óxidos de nitrógeno, por lo que la proporción COV/NOx que determina la concentración de O₃ es menor en la semana. En tanto los fines de semana donde hay menor flujo vehicular, especialmente en una zona residencial como Las Condes, las emisiones principales son COV por parte de fuente biogénicas, las cuales corresponden a un 60% (Seguel et al., 2012), aumentando las concentraciones de O₃ dada la proporción anterior. Esto implica que por la menor presencia de NOx los fines de semana, hay una inhibición de la reacción de terminación (Ecuación 14) que forma ácido nítrico (HNO₃), dejando libres especies como radicales libres (OH) que inician otro ciclo de formación de O₃ (Ecuación 15). Adicionalmente, la especie de NO en menor proporción los fines de semana, implica menor titulación de O₃ en las primeras horas del día (Ecuación 10) entregando mayores concentraciones de O₃ matutino y permitiendo su acumulación más temprano. Cabe mencionar que la contingencia sanitaria favorece la producción de O₃ en fines de semana, ya que durante este periodo se exigía el confinamiento y por tanto el menor tránsito por la ciudad, implicando menores emisiones de NOx. En verano en cambio, Figura 22 b), no se observa el efecto fin de semana, mostrando concentraciones de O₃ los días sábados y domingos menores a las observadas durante la semana, esto puede haber sido favorecido por el término de cuarentenas estrictas durante esta campaña, permitiendo un mayor flujo vehicular durante fines de semana en comparación con las campañas realizadas en el periodo de otoño- invierno, permitiendo la emisión de NOx que favorezcan reacciones de titulación y terminación de O₃.

En verano, Figura 22 b), las concentraciones de O_3 son mayores ya que, la temperatura atmosférica aumenta generando un incremento de la agitación térmica haciendo que el NO_2 sea más susceptible a la fotodisociación e influyendo en la velocidad de reacción (R. G. Morales, 2006). En tanto, las concentraciones de COV durante el verano aumentan debido a que una temperatura mayor favorece su evaporación desde fuentes biogénicas, especialmente emisiones de compuestos por parte de árboles caducifolios no nativos, como isoprenos y monoterpenos (Préndez et al., 2019). El aumento en especies exóticas caducifolias entorpece la reducción de O_3 , ya que estas especies durante el verano emiten grandes cantidades de COV, mientras que en invierno debido a la pérdida de sus hojas pierden la capacidad de captar O_3 por procesos de absorción y fotosíntesis, además de la disminución en procesos de deposición seca del O_3 . Los factores implicados en el aumento en la emisión de los precursores de O_3 explican las altas concentraciones de este presentadas en periodos cálidos.

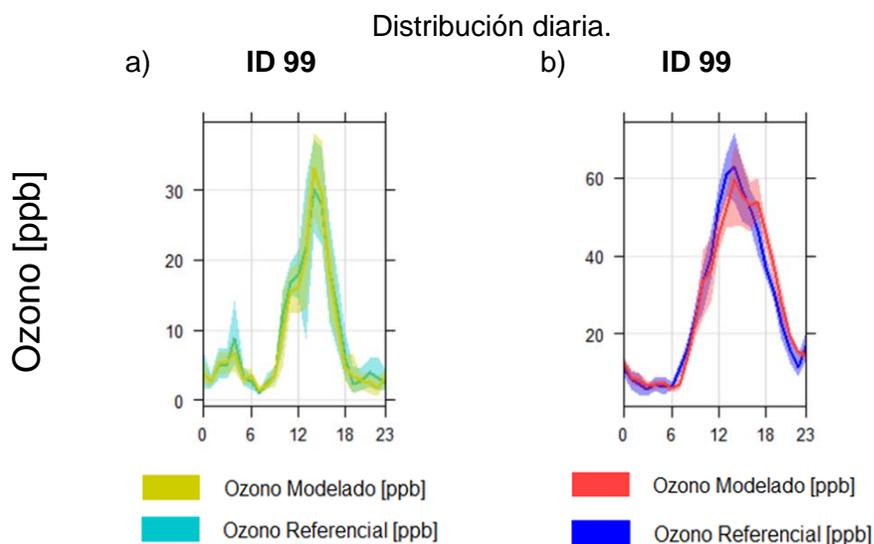


Figura 23. Distribución diaria de las concentraciones de ozono [ppb]. a) Campaña otoño – invierno, b) Campaña verano.

La Figura 23 a) muestra claramente la formación de una capa de inversión térmica nocturna antes de las 6:00 AM, la cual no se evidencia en verano, Figura 23 b), ya que las reacciones de terminación que consumen O_3 durante la tarde se favorecen debido a la mayor insolación durante este periodo, no dejando masas envejecida del contaminante de O_3 que formaran esta capa nocturna.

3.3.2 Protocolos de prueba de rendimiento para aplicaciones de monitoreo informativo y suplementario no reglamentario en entornos ambientales, exteriores y de sitio fijo, para campaña verano en Las Condes.

El **rendimiento de los sensores** fue probado a partir de un enfoque estándar propuesto por la EPA (Duvall et al., 2021), donde se evalúa su rendimiento para aplicaciones de monitoreo informativo y suplementario no reglamentario en entornos ambientales, exteriores y de sitio fijo. La evaluación del rendimiento se realizó con datos recopilados de los tres sensores instalados en Las Condes en la temporada de verano, dado que una de las recomendaciones estipuladas por la EPA, consiste en realizar la prueba durante la temporada de O_3 (verano) en un lugar que probablemente presente concentraciones de O_3 promedio de 1 hora mayores o iguales a 60 ppb durante al menos un día del periodo de prueba de 30 días.

Cabe mencionar que los datos utilizados para evaluar el rendimiento de los sensores corresponden a la **totalidad** de estos, recopilados durante la campaña de monitoreo en la temporada de verano en Las Condes, y no solo al 30% de los datos de prueba. Lo anterior se debió a que durante el análisis de los modelos de ajuste se eliminaron del set

de datos entregado por cada sensor, datos atípicos, y datos de días donde las concentraciones equivalentes de ozono fueron “cero”, por lo que no existía total correspondencia entre los promedios de una hora entregados por los datos de prueba (30%) de cada sensor, imposibilitando la aplicación de métricas estadísticas que exigen que los sensores operados simultáneamente entreguen datos promediados de una hora.

Tabla 17. Informe de prueba para rendimiento de sensores de bajo costo de ozono, correlación sensores - métodos equivalentes.

	Sesgo y linealidad			Calidad de datos	
	R ²	Pendiente	Intercepto (b) (ppb)	Tiempo de actividad (%)	Error (RMSE)
	1-Hora	1-Hora	1-Hora	1-Hora	1-Hora
Rangos de métricas objetivo	≥ 0.80	1.0 ± 0.2	-5 ≤ b ≤ 5	75 %	≤ 5 ppb
Sensor ID 97	0.649	0.807	0.681	84.2%	6.04 ppb
Sensor ID 98	0.918	0.927	2.224	99.8%	
Sensor ID 99	0.913	0.911	2.577	99.8%	

Tabla 18. Informe de prueba para rendimiento de sensores de bajo costo de ozono, precisión sensor- sensor.

	Precisión (entre sensores instalados)		Calidad de datos	
	CV(%)	SD (ppb)	Tiempo de actividad (%)	N° de valores de concentración reportadas por los sensores
	1-Hora	1-Hora	1-Hora	1-Hora
Rango objetivo de métricas	≤30 %	≤ 5 ppb	75%	-
Valor obtenido	7.65 %	2.05 ppb	> 75%	673

Las Tabla 17 y Tabla 18 muestran valores objetivos recomendados para los sensores de bajo costo. La Tabla 17, evidencia que el sensor ID 97 presenta un coeficiente de determinación (R^2) de 0.649, menor al 0.80 recomendado, por lo que las medidas informadas por este sensor no logran explicar las concentraciones informadas por los instrumentos equivalentes.

A partir de la Tabla 18, se evidencia que la precisión existente entre los sensores se encuentra dentro de lo estipulado por la EPA, implicando que los sensores funcionan simultáneamente y de forma correcta. En tanto, el valor entregado de error cuadrático medio (RMSE) por los sensores, de 6.04 ppb, se encuentra por sobre el estipulado por la EPA, implicando que existe un desacuerdo mayor entre las concentraciones de contaminantes reportados por el sensor y el instrumento de medición equivalente.

Se presenta una variación temporal de las concentraciones de O_3 a partir de los datos entregados por los sensores de bajo costo y las concentraciones de O_3 por métodos equivalentes.

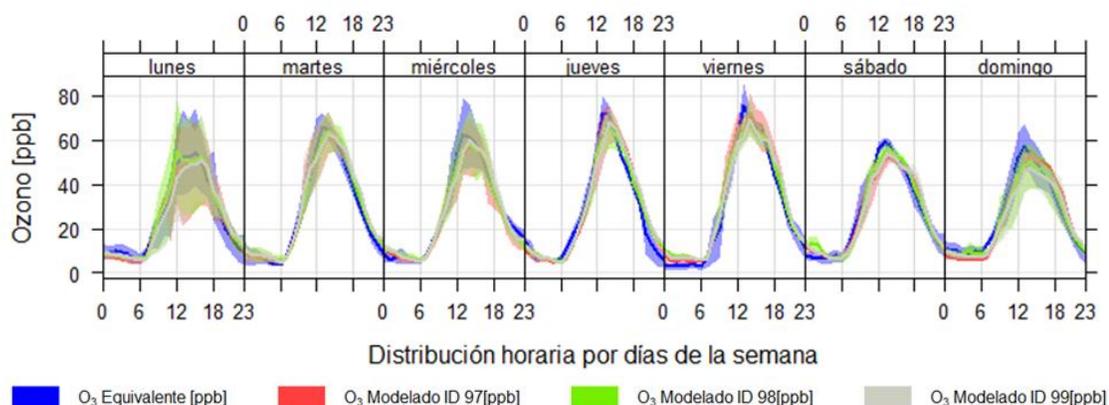


Figura 24. Variación temporal para los datos totales modelados de cada sensor y medidas de concentración de ozono equivalentes.

3.3.3 Evaluación de desempeño de sensores según guía de sensores de aire desarrollada por la EPA para Campaña en temporada verano en localidad de Los Maitenes y Valle Alegre en Región de Valparaíso.

Se aplican las métrica estadísticas estipuladas por la EPA (Ron Williams et al., 2014) , para la evaluación del modelo seleccionado para cada sensor . El parámetro estadístico seleccionado para la tipificación de uso de los sensores corresponde al sesgo %.

Tabla 19. Métricas de evaluación del rendimiento del modelo para los sensores ID 97 y 99.

ID	Resolución Temporal (segundos)	Número de datos	R ²	sesgo %	RMSE [ppb]
97	30	672	0.27	91.8	8.61
99	30	714	0.63	71.9	4.03

Para ambos sensores el sesgo se encuentra por sobre el 50%, imposibilitando su tipificación y aplicación en áreas como educación e información.

Al igual que en la campaña de Las Condes para el periodo de verano, el sensor ID 97 presenta el mayor RMSE de 8.61 ppb, implicando una mayor diferencia entre los datos modelados y las concentraciones de O₃ obtenidas por métodos equivalentes. Adicionalmente, sus datos modelados presentan un coeficiente de determinación bajo, el cual explica en un 27% la variabilidad de la variable respuesta, lo cual es coincidente con un RMSE mayor.

Se presenta una variación temporal semanal y un promedio diario de las concentraciones obtenidas a partir de la modelación de los datos por medio del modelo de RLM, usando un modelo lineal múltiple para los datos de el sensor ID 97, y una transformación logarítmica en la ecuación de ajuste de los datos entregados por el sensor ID 99.

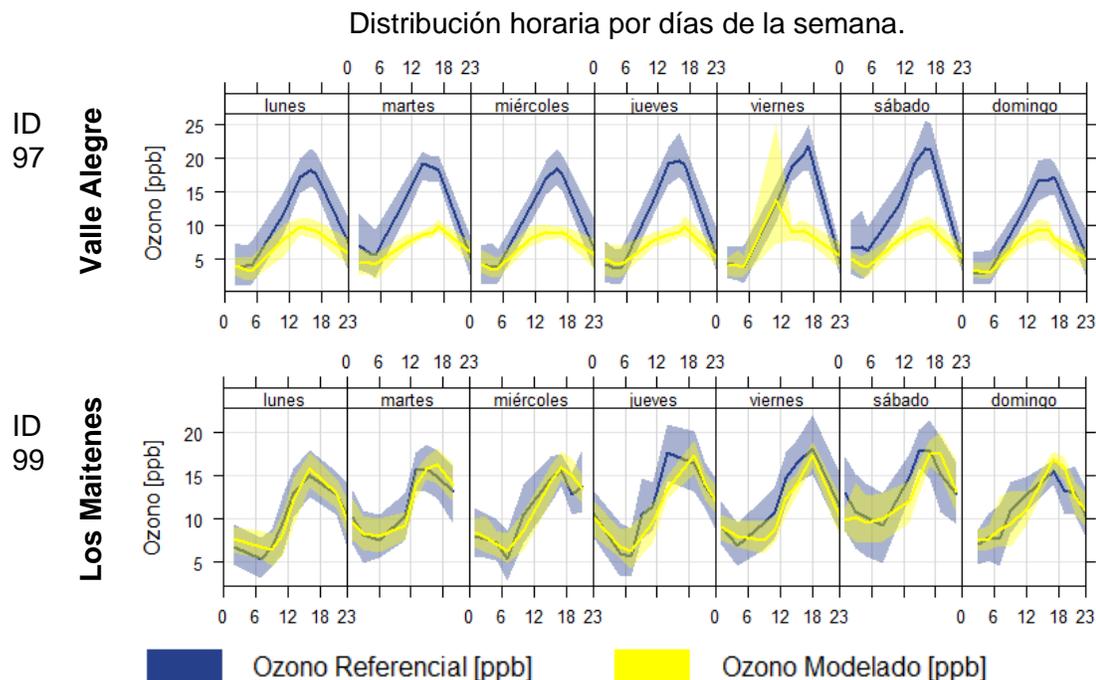


Figura 25. Distribuciones semanales de concentraciones de ozono [ppb]

Las concentraciones de O_3 [ppb] obtenidas por métodos de medición equivalentes y las concentraciones modeladas para los datos del sensor ID 99, presentan máximos entre las 14:00 y 17:00 horas aproximadamente, periodo en donde se presentan los mayores índices de radiación (R. G. Morales, 2006). Es importante mencionar que, a comparación de las concentraciones modeladas para la campaña realizada en Las Condes, tanto en período frío y cálido, las concentraciones máximas aquí modeladas fueron menores, de 15 ppb aproximadamente, mientras que en Las Condes alcanzaron máximos de 50 ppb y 80 ppb para el periodo frío y cálido respectivamente. Lo anterior se debe, por un lado, a la gran nubosidad observada durante todo el año en la zona costera, con mayor intensidad en invierno, disminuyendo la radiación que favorece las reacciones fotoquímicas de formación de O_3 (Zamrodah, 2016). Adicionalmente zonas

ubicadas cerca de la costa presentan menores concentraciones de O_3 debido a fenómenos de transporte superficial que disipan los contaminantes precursores de O_3 a áreas ubicadas al interior de la región (Toro et al., 2013).

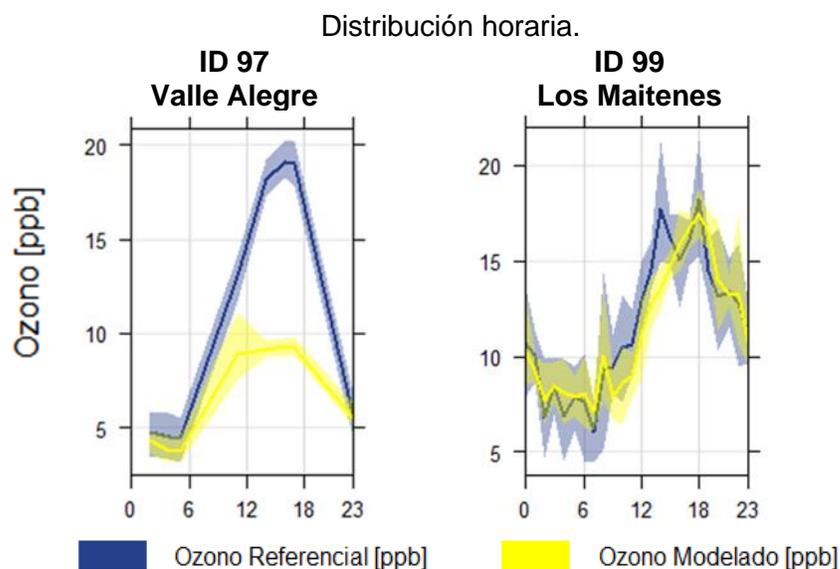


Figura 26. Distribución diaria de las concentraciones de ozono [ppb]

La Figura 26 muestra el promedio de la distribución diaria de ozono modelado y equivalente para ambas localidades de estudio. Se observó que el modelamiento de los datos entregados por el sensor ID 97 no representa el real comportamiento que muestran las concentraciones de O_3 obtenidas por monitores equivalentes, esto corroborado además por métricas estadísticas de RMSE y sesgo% presentadas en la Tabla 19. Análisis previos para la determinación de las variables que componen la ecuación de ajuste, mostraron que la correlación de Spearman entre el SO_2 y el O_3 referencial y equivalente respectivamente en cada localidad no fue el mismo, siendo positivo para Valle Alegre, y negativo para Los Maitenes, señalando que el comportamiento del SO_2 en Valle Alegre es directamente proporcional a la concentración de O_3 equivalente,

mientras que en Los Maitenes es inversamente proporcional. Esto fue corroborado por series temporales de concentración de SO_2 , obtenidas por monitores de carácter referencial, en cada localidad y las condiciones de vientos.

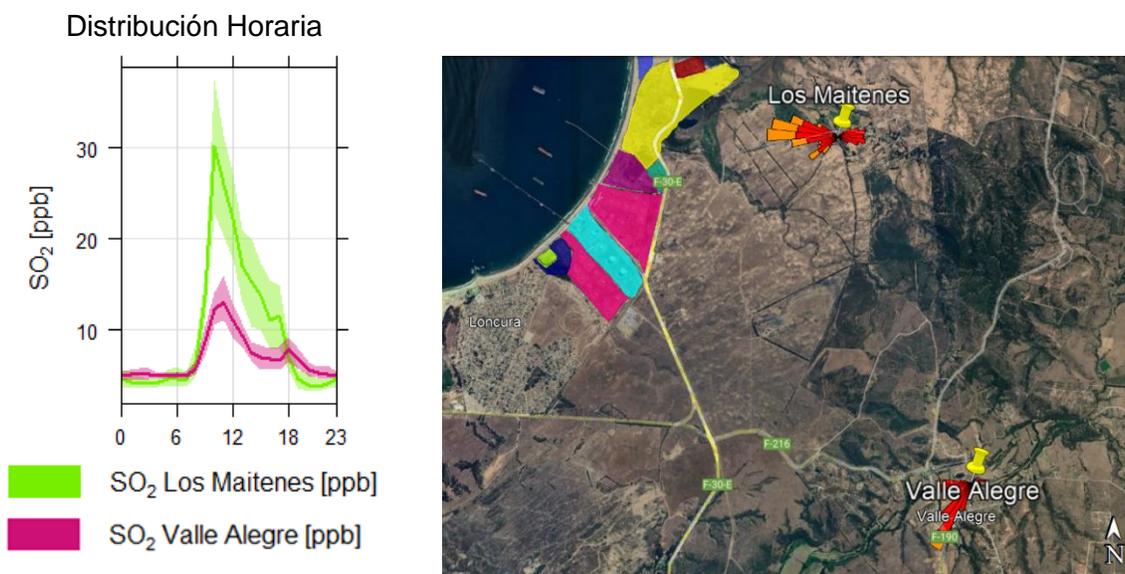


Figura 27. a) Distribución horaria de SO_2 para las localidades de Los Maitenes y Valle Alegre, b) Mapa de rosas de vientos para el periodo de duración de la campaña de monitoreo para Los Maitenes y Valle Alegre (Fuente: Elaboración propia).

A partir de la Figura 27 a) y Figura 27 b), se evidenció que las concentraciones de SO_2 en Valle Alegre fueron menores a las observadas en Los Maitenes, esto en parte por la dirección de los flujos del viento que caracterizan cada zona. Es decir, en Los Maitenes el viento se mueve principalmente desde el oeste, hacia el este, por lo que los vientos provienen directamente del parque industrial donde es posible encontrar empresas como CODELCO Ventanas, OXIQUM, GASMAR, entre otras. Mientras que en Valle Alegre la dirección del viento proviene desde el sur-oeste, sin influencia directa de las principales

fuentes contaminantes de SO_2 en la zona. Esto permite explicar la subestimación de las concentraciones de O_3 modeladas, ya que, el SO_2 no es un contaminante relevante para la potencial formación de O_3 , o interferente en la medición de este, en la localidad de Valle Alegre, por lo que incluirlo en la ecuación de ajuste puede complicar la interpretación del modelo y reducir su capacidad predictiva.

A pesar de que en la localidad de Valle Alegre las concentraciones de SO_2 no son lo suficientemente altas como en Los Maitenes para ser considerada como predictor dentro de la ecuación de ajuste, la subestimación en la concentración de ozono se debe a un mal funcionamiento del sensor, reflejado en las señales crudas de estos, donde no hay concordancia entre los máximos de O_3 [ppb] equivalente con las señales en mV. Este funcionamiento erróneo del sensor ID 97 fue igualmente reflejado en la campaña de verano en Las Condes, por medio de las métricas estadísticas estipuladas por la EPA para evaluar el rendimiento de los sensores de aire de ozono para aplicaciones de monitoreo informativo y complementario en entornos ambientales exteriores y de sitio fijo, donde este sensor presentó el menor coeficiente de determinación (R^2) indicando que explica en un 64.9% las concentraciones informadas por el instrumento de referencia, menor al recomendado por la EPA de $\geq 80\%$, y menor al presentado por los sensores ID 98 y 99, que explican en un 91.8% y 91.35% respectivamente. Esta variación de rendimiento entre sensores, puede ser explicada por el tiempo de uso que tenga cada uno, el cual al momento de la realización de este estudio no se tenía conocimiento, por lo que se cree que el sensor ID 97 es quien presenta el mayor tiempo de uso; cabe dejar en claro que el rendimiento de los sensores disminuye al pasar del tiempo, siendo la vida útil de los sensores aproximadamente de dos años (Molina, 2018).

IV CONCLUSIONES.

1. Con respecto al diseño de campañas de monitoreo como primer objetivo, el análisis bibliográfico realizado permitió identificar la zona en la Región Metropolitana con mayores concentraciones de O_3 , correspondiente a la comuna de Las Condes, consecuencia de condiciones meteorológicas bien caracterizadas como radiación solar, temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento. En tanto, estudios bibliográficos realizados en zonas costeras, evidenciaron que las concentraciones de O_3 son bajas en comparación a zonas cercanas a la cordillera debido a fenómenos de transporte superficial y vientos costeros, pero se demostró que en la zona industrial de Quintero – Puchuncaví, donde se ubican dos de las localidades de medición Valle Alegre y Los Maitenes, hay presencia considerable de un precursor de este y de un interferente en la medición de O_3 por parte de los sensores de bajo costo, siendo COV y SO_2 respectivamente, lo cual permitió analizar el funcionamiento de los sensores bajo diferentes condiciones meteorológicas.
2. En consideración al objetivo referente a la elección del método de ajuste y sus predictores, el estudio bibliográfico sobre la fotoquímica del ozono permitió identificar los principales contaminantes precursores correspondientes a COV

y NO_x; en tanto el estudio sobre el funcionamiento de los sensores evidenció los interferentes en su medición como lo es el SO₂, la humedad relativa y la temperatura, parámetros considerados predictores.

3. La ecuación de RLM seleccionada que se ajusta a los datos de la campaña en Las Condes, posee como predictores temperatura, humedad relativa, NO₂ y la señal de los sensores de bajo costo, dado que con estos parámetros las ecuaciones presentaron valores altos de coeficientes de determinación ajustados siendo para la campaña en otoño y verano de R² ajustado de 0.748 y 0.674 respectivamente, para el rango alto de temperatura. Adicionalmente, cada variable debe ser significativa para el modelo seleccionado presentando valores de significancia menores al 0.05. Análogamente, para la campaña en las localidades de Los Maitenes y Valle Alegre, la ecuación seleccionada consideró predictores utilizados en campaña de Las Condes, reemplazando NO₂ por SO₂ dado que es un contaminante presente en altas concentraciones en la zona e interferente para las mediciones de los sensores, entregando un R² ajustado de 0.63.
4. Transformación del modelo de RLM dependió de cada zona de estudio, siendo para Las Condes en temporada de verano y Los Maitenes a una transformación logarítmica de dicha ecuación de RLM, ya que permite la linealización de los datos y el cumplimiento de los supuestos interpuestos por el modelo de regresión múltiple, exceptuando la homocedasticidad. Mientras que Las Condes en temporada otoño-invierno y en Valle Alegre la ecuación correspondió a una ecuación lineal múltiple debido a que el uso de una transformación logarítmica para estos datos subestimaba las concentraciones de ozono, impidiendo

transformaciones Box-Cox que pudieran mejorar el cumplimiento de los supuestos del modelo.

5. En relación al tercer objetivo de evaluar el desempeño de los sensores de O₃, se tiene que el rendimiento del **modelo de regresión lineal múltiple** que ajusta a los datos obtenidos por el sensor es eficiente en zonas y temporalidades donde se favorecen mayores concentraciones de ozono, mostrando un sesgo de 33.1% en la campaña de verano en Las Condes, a diferencia del sesgo en otoño de 77.4% , permitiendo la tipificación del uso de cada sensor de bajo costo para educación e información del estado del contaminante. En tanto, localidades de Los Maitenes y Valle Alegre presentan sesgos altos de sus datos modelados de 71.9 % y 91.8 %, respectivamente, obstaculizando la tipificación de uso de los sensores, ya que ambas son consideradas zonas que presentan bajas concentraciones de ozono, desfavoreciendo la detección de este contaminante por parte de los sensores.
6. Siguiendo con lo propuesto en el tercer objetivo, los sensores de bajo costo de ozono no cumplen con el rendimiento propuesto por la EPA para aplicaciones de monitoreo informativo y suplementario no reglamentario en entornos ambientales, exteriores y de sitio fijo, ya que el parámetro de error (RMSE) interpuesto por la EPA de 5 ppb, que está dentro de los parámetros que evalúan correlación sensor- métodos equivalentes, y que proporciona la mejor indicación del rendimiento del sensor listo para usar, es superior al estipulado por la EPA, siendo de 6.04 ppb.
7. A pesar de que los sensores no cumplen con su aplicación propuesta por la EPA, la comparabilidad entre los tres sensores instalados en Las Condes en verano permitió evidenciar que cumplen con los parámetros de precisión entre ellos,

entregando un valor de precisión de 7.65 %, que se encuentra dentro del valor de precisión interpuesto por la EPA entre sensores (< 30%).

8. Para todas las campañas el supuesto de homocedasticidad interpuesto por el modelo de regresión lineal múltiple fue violado, por lo que se recomienda el uso de un método no paramétrico más flexibles que pueda capturar el comportamiento no lineal de los datos, como lo es el modelo aditivo generalizado (*siglas en inglés GAM*), que asume funciones que se adaptan a estructuras no lineales de datos, además de capturar la asociación no lineal entre variados contaminantes. Esto permitiría tener un mejor enfoque del comportamiento de los datos y el rendimiento de los sensores, ayudando a consumidores a identificar los sensores de aire adecuados para la aplicación prevista.

V BIBLIOGRAFÍA

- Afshar-Mohajer, N., Zuidema, C., Sousan, S., Hallett, L., Tatum, M., Rule, A. M., Thomas, G., Peters, T. M., & 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. <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1388918>
- Ahmad, F., & Khan Sherwani, R. A. (2015). Power comparison of various normality tests. *Pakistan Journal of Statistics and Operation Research*, 11(3), 331–345. <https://doi.org/10.18187/pjsor.v11i3.845>
- Ahumada Varela, S. I. (2020). *EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS DE SO₂ Y NO₂ UTILIZANDO INSTRUMENTOS DE MONITOREO REGULATORIO*". 2.
- Alphasense. (n.d.). *alphasense.com*. Ozone. Retrieved March 24, 2021, from <https://www.alphasense.com/index.php/products/ozone-2/>
- Alphasense. (2007). *Alphasense Application Note AAN 104 How Electrochemical Gas Sensors Work Gas diffusion barrier* (Vol. 44, Issue 12).
- Alphasense Ltd. (2009). Alphasense Application Note 107-06: Intrinsic Safety Information for Approvals. Retrieved from *Www.Alphasense.Com*, 44(March), 1–7.

Alphasense Ltd. (2010). *Alphasense Application Note 109-02 - Interfering Gases*. 44(13), 2–4. http://www.alphasense.com/environmental-sensors/pdf/AAN_109-02.pdf

Alphasense Ltd. (2015). *Application Note AAN 803-01: Correcting for background currents in four electrode toxic gas sensors*. 44(May), 1–16. www.alphasense.com

Alphasense Ltd. (2019). *OX-A431 Oxidising Gas Sensor Ozone + Nitrogen Dioxide 4-Electrode*.

Alphasense Ltd. (2009). Alphasense Application Note AAN 105-03 DESIGNING A POTENTIOSTATIC CIRCUIT. *Technology*, 44(March), 3–7.

Alphasense Ltd. (2015). *Alphasense Application Note 106: Humidity extremes: Drying out and water absorption*. 44(12), 1–7. http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_106.pdf

Análisis: Contaminación secundaria en Chile | (CR)2 | Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia - CR2. (n.d.). Retrieved April 13, 2021, from <http://www.cr2.cl/analisis-contaminacion-secundaria-en-chile-cr2/>

Antonio, M. R., & Cerda, L. M. Á. (2009). Construcción y utilización de un electrodiálizador en serie para laboratorio. *Química Nova*, 32(2), 493–497. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200037>

Bermejo Bermejo, V., Alonso del Amo, R., Elvira Cozar, S., Rábago Juan-Aracil, I., & García Vivanco Instituciones colaboradoras, M. (2009). *El ozono troposférico y sus efectos en la vegetación*.

Bravo, J. Luis, Nava, M. M., & Muhlia, A. (2000). *Relaciones entre la magnitud del valor*

máximo de ozono, la radiación solar y la temperatura ambiente en la zona metropolitana de la ciudad de Mexico.

<https://www.redalyc.org/pdf/370/37016201.pdf>

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.*

<http://www.epa.gov/ttn/amtic/pmqa.html>

Cano, V., & Delgado, J. M. (2010). Medida de contaminantes atmosféricos: Métodos pasivos frente a métodos automáticos. *Universidad Jaume I*, 1–17.

Carey, W. P., & Yee, S. S. (1992). Calibration of nonlinear solid-state sensor arrays using multivariate regression techniques. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 9(2), 113–122. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80203-A](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80203-A)

Carlaw, D. (2015). The openair manual open-source tools for analysing air pollution data. *King's College London, January*, 287.

Centro Mario Molina. (2017). *Evaluación Y Rediseño De Las Redes De Monitoreo De Calidad Del Aire.*

[http://catalogador.mma.gob.cl:8080/geonetwork/srv/spa/resources.get?uuid=844ce1e9-909d-413e-a0af-059257b739aa&fname=Evaluación y Rediseño de las redes de monitoreo de calidad del aire.pdf&access=public](http://catalogador.mma.gob.cl:8080/geonetwork/srv/spa/resources.get?uuid=844ce1e9-909d-413e-a0af-059257b739aa&fname=Evaluación+y+Rediseño+de+las+redes+de+monitoreo+de+calidad+del+aire.pdf&access=public)

César Vásquez, R., & México, M. (2009). *UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial del 3 de abril de 1981.*

Christian Kjær Jensen. (2016). *Assessing the applicability of low-cost electrochemical*

gas sensors for urban air quality monitoring. March, 181. <https://doi.org/PNR61>

Crawley, M. J. (2007). The R book. In *The R Book*. <https://doi.org/10.1002/9780470515075>

Cross, E., Lewis, D., Williams, L., Magoon, G., Kaminsky, M., Worsnop, D., & Jayne, J. (2017). Use of electrochemical sensors for measurement of air pollution: correcting interference response and validating measurements. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 10(9), 1–17. <https://doi.org/10.5194/amt-2017-138>

Diez, D. M., Çetinkaya-rundel, M., Barr, C. D., & Barr, C. D. (2021). *OpenIntro Statistics Fourth Edition*.

Difusión-Ley de Fick. (2018). <https://webs.ucm.es/info/termo/PDFS/practica7.pdf>

Donoso Silva, C. F. (2012). *Distribucion y comportamiento de la contaminación fotoquímica por ozono y sus precursores, en la Región de Valparaíso, durante el período estival de 2010*.

Duvall, R. M., Clements, A. L., Hagler, G., Kamal, A., Kilaru, V., Goodman, L., Frederick, S., Barkjohn, K. K., Ian, V., Greene, D., & Dye, T. (2021). *Performance Testing Protocols, Metrics, and Target Values for Ozone Air Sensors*. 63.

Fundacion Terram. (2018). La negligente realidad de la Bahía de Quintero. *Publicaciones Fundación Terram*, 31, 27.

García-Campana, A. M. (2001). Quimioluminiscencia: Una interesante alternativa para la detección analítica en sistemas de flujo. *Ars Pharmaceutica*, 42(1–2), 81–107.

Gilliam, J. H., & Hall, E. S. (2016). *Reference and Equivalent Methods Used to Measure National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) Criteria Air Pollutants vol.1*.

(June), 2016–2017.
https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=32149
1

Goldstein, A. H., & Galbally, I. E. (2007). Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 41(5), 1514–1521.
<https://doi.org/10.1021/es072476p>

González Pérez, C. (2012). *Tema 7 electroquímica*.
https://es.slideshare.net/mar_dana/tema-7-electroquimica

Hagan, D. H., Isaacman-Vanwertz, G., Franklin, J. P., Wallace, L. M. 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(1), 315–328. <https://doi.org/10.5194/amt-11-315-2018>

Hitchman, M. L., Cade, N. J., Kim Gibbs, T., & Hedley, N. J. M. (1997). Study of the factors affecting mass transport in electrochemical gas sensors. *Analyst*, 122(11), 1411–1417. <https://doi.org/10.1039/a703644b>

Holler, J., & Crouch, S. R. (1982). A Química Analítica. In *Química Nova* (Vol. 5, Issue 4).

Ilabaca Marileo, M. (Secretario R. M. de S. R. M. (2005). *CLASIFICA COMO ESTACIONES DE MONITOREO DE CALIDAD DE AIRE CON REPRESENTACION POBLACIONAL PARA GASES DE MONOXIDO DE CARBONO (CO), OZONO (O3) Y DIOXIDO DE AZUFRE (SO2)*.

James, G., Witten, D., Hastie, T., & Tibshirani, R. (2014). *An Introduction to Statistical Learning*.

La prueba de Durbin-Watson: definición y ejemplo en 2022. (n.d.). Retrieved March 28, 2022, from <https://statologos.jaol.net/prueba-de-durbin-watson/>

Las Condes al día. (2021). *Las Condes pasa a Fase 2 – Transición*. Las Condes Al Día. <https://www.lascondes.cl/noticias/las-condes-al-dia/detalle/696/las-condes-pasa-a-fase-2-transicion>

Lavado Sepulveda, A. L. (2012). *Las Condes como punto focal de la contaminación estival por ozono en la ciudad c iudad de Santiago*.

Lewis, A., & Edwards, P. (2016). Validate personal air-pollution sensors. *Nature*, 535(7610), 29–31. <https://doi.org/10.1038/535029a>

López, A. (2014). *Económicas Y Empresariales Grado En Economía*. 1–42.

López, J. F. (n.d.). *Homocedasticidad - Qué es, definición y concepto | 2022 | Economipedia*. 03 de Octubre 2017. Retrieved August 3, 2022, from <https://economipedia.com/definiciones/homocedasticidad.html>

Martínez Rebollar, A., & Campos Francisco, W. (2015). The correlation among social interaction activities registered through new technologies and elderly's social isolation level. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomedica*, 36(3), 181–191. <https://doi.org/10.17488/RMIB.36.3.4>

Ministerio de Salud. (2011). Decreto 61. *Biblioteca Del Congreso Nacional de Chile*, 2008, 121–127. <https://www.leychile.cl/N?i=1034100&f=2011-12-13&p=>

Ministerio del Medio Ambiente. (2017). *Establece Plan de Prevención y*

Descontaminación Atmosférica para la Región Metropolitana de Santiago.
https://ppda.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2018/05/DTO-31_24-Establece-plan-de-prevencion-y-descontaminacion-atmosferica-para-la-Region-Metropolitana-de-santiago.pdf

Ministerio del Medio Ambiente. (2019). *Aprueba plan de prevención y descontaminación atmosférica para las comunas de Concón, Quintero y Puchuncaví.* 1–31.

Ministerio Secretaria General de la Presidencia; Comisión Nacional del Medio Ambiente. (1996). *DECLARA ZONA SATURADA POR OZONO, MATERIAL PARTICULADO Título RESPIRABLE, PARTICULAS EN SUSPENSION Y MONOXIDO DE CARBONO, Y ZONA LATENTE POR DIOXIDO DE NITROGENO, AL AREA QUE INDICA.* 5–6. <https://www.leychile.cl/N?i=9768&f=1996-08-01&p=>

MINSEGPRES, & CONAMA. (2003). *Decreto 112/03. Establece Norma Primaria de Calidad de Aire para Ozono (O3).* 112(2003), 1–6.

Modelos aditivos generalizados con R. (n.d.). Retrieved March 9, 2022, from <https://ichi.pro/es/modelos-aditivos-generalizados-con-r-104461270065289>

Molina, M. (2018). *Análisis de la contaminación en mega ciudades mexicanas mediante la utilización de redes de sensores de bajo costo de calidad del aire.* 1–5. https://centromariomolina.org/wp-content/uploads/2019/05/8.resumenEjecutivo_Equipo-de-bajo-costo-19dic18_Tono2018.pdf

Moliner, L. M. (2003). ¿Qué es el método de estimación de máxima verosimilitud y cómo se interpreta? *Asociación Española de Hipertensión, Liga Española Para La Lucha Contra La Hipertensión Arterial*, 1–5. <http://www.seh-lelha.org/pdf/maxverosim.pdf>

- Montero, R. (2016). Modelos de regresión lineal múltiple. *Documentos de Trabajo En Economía Aplicada*, 60. https://www.ugr.es/~montero/matematicas/regresion_lineal.pdf
- Morales, P., & Rodríguez, L. (n.d.). *Coef Kendal y Sperman*.
- Morales, R. G. (2006). Contaminación atmosférica urbana: episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago. In R. Morales (Ed.), *Revista científica*. Editorial Universitaria. <https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=HdeX6SWHBW8C&oi=fnd&pg=PA7&dq=.+Contaminación+atmosférica+urbana.+Episodios+críticos+de+contaminación+ambiental+en+la+ciudad+de+Santiago.+&ots=SmLxdMRq9G&sig=isjiFJh9WtEPE3eTsvImF6RRuOY#v=onepage&q=. Contamin>
- 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). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7231-8>
- Pedrosa, I., Juarros-Basterretxea, J., Robles-Fernández, A., Basteiro, J., & García-Cueto, E. (2015). Pruebas de bondad de ajuste en distribuciones simétricas, ¿qué estadístico utilizar? *Universitas Psychologica*, 14(1), 245–254. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.upsy13-5.pbad>
- Piol, R. (2018). *Validacion de la regresion mediante el analisis de homocedasticidad*. 28. [https://dspace.uclv.edu.cu/bitstream/handle/123456789/7525/_La Tesis Imprimir.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.uclv.edu.cu/bitstream/handle/123456789/7525/_La_Tesis_Imprimir.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Préndez, M., Araya, M., Criollo, C., Egas, C., Farías, I., Fuentealba, R., & González, E.

- (2019). Urban trees and their relationship with air pollution by particulate matter and ozone in Santiago, Chile. In *Urban Climates in Latin America*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-97013-4_8
- Ripoll, A., Viana, M., Padrosa, M., Querol, X., Minutolo, A., Hou, K. M., Barcelo-Ordinas, J. M., & Garcia-Vidal, J. (2019). Testing the performance of sensors for ozone pollution monitoring in a citizen science approach. *Science of the Total Environment*, *651*, 1166–1179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.257>
- Salud, M. De. (2001). *Norma de Calidad Primaria para MP10*. 369, 1–12.
- Schmitz, R., & Coper, M. J. (2008). *Implementación de un Modelo Fotoquímico de alta resolución para la Macrozona Central del País Informe Final Resumen Ejecutivo*.
- Seguel, R. J., Gallardo, L., Fleming, Z. L., & Landeros, S. (2020). Two decades of ozone standard exceedances in Santiago de Chile. *Air Quality, Atmosphere and Health*, *13*(5), 593–605. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00822-w>
- Seguel, R. J., Mancilla, C. A., & Leiva G., M. A. (2018). Stratospheric ozone intrusions during the passage of cold fronts over central Chile. *Air Quality, Atmosphere and Health*, *11*(5), 535–548. <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0558-4>
- Seguel, R. J., Mancilla, C. A., Rondanelli, R., Leiva, M. A., & Morales, R. G. E. (2013). Ozone distribution in the lower troposphere over complex terrain in Central Chile. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *118*(7), 2966–2980. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50293>
- Seguel, R. J., Morales S., R. G. E., & Leiva G., M. A. (2012). Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*, *162*, 72–79.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.019>

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1990). Atmospheric Chemistry and Physics. In *The Earth as transformed by human action*. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-90097-5>

SMA. (2020). *Informe Técnico Cumplimiento de Normas de Calidad del Aire por MP2,5, MP10, O3, SO2, NO2 y CO*.

SMA. (2022). *Informe Técnico Cumplimiento de Normas de Calidad del Aire por MP2,5, MP10, Plomo Y SO2*.

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. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.031>

Steinskog, D. J., Tjøtheim, D. B., & Kvamstø, N. G. (2007). A cautionary note on the use of the Kolmogorov-Smirnov test for normality. *Monthly Weather Review*, 135(3), 1151–1157. <https://doi.org/10.1175/MWR3326.1>

Tapia-Conyer, R., Velázquez, M., & Lara, E. (2000). Manual para el Manejo de software especializado. *Secretaría de Salud, México*. http://scholar.google.com/scholar?start=70&q=author:%22R+Tapia-Conyer%22&hl=en&as_sdt=0,5#3

The R Foundation. (2018). *R: The R Project for Statistical Computing*. <https://www.r-project.org/>

Thermo Fisher Scientific. (2014). *Instruction Manual Model 49 i. 102434*.

Thermo Fisher Scientific Inc. (2007). *Model 42 (Issue 2)*.

- Topalović, D. B., Davidović, M. D., Jovanović, M., Bartonova, A., Ristovski, Z., & Jovašević-Stojanović, M. (2019). In search of an optimal in-field calibration method of low-cost gas sensors for ambient air pollutants: Comparison of linear, multilinear and artificial neural network approaches. *Atmospheric Environment*, 213(October 2018), 640–658. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.06.028>
- Toro A, R., Seguel, R. J., Morales S, R. G. E., & Leiva G, M. A. (2015). Ozone, nitrogen oxides, and volatile organic compounds in a central zone of Chile. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 8(6), 545–557. <https://doi.org/10.1007/s11869-014-0306-3>
- Toro, R. A., Donoso, C. S., Seguel, R. A., Morales, R. G. E. S., & Leiva, M. A. G. (2013). *Photochemical ozone pollution in the Valparaiso Region, Chile*. <https://doi.org/10.1007/s11869-013-0218-7>
- Ureta Icaza, S. (2009). Manejando por Santiago. Explorando el uso de automóviles por parte de habitantes de bajos ingresos desde una óptica de movilidad sustentable *. *Sección ARTÍCULOS*, XXXV, 71–93.
- Velázquez de Castro González, F. (1997). Modelización y análisis de las concentraciones de ozono troposférico. *Memoria Para Optar Al Grado de Doctor En Ciencias Químicas*.
- Velázquez de Castro González, F. (2014). *La contaminación fotoquímica en España*. June.
- Wilks, D. S. (2006). Statistical methods. In *statistical methods in the atmospheric sciences second edition* (Vol. 40). https://doi.org/10.1007/978-0-387-87811-9_6
- Williams, R., Duvall, R., Kilaru, V., Hagler, G., Hassinger, L., Benedict, K., Rice, J.,

Kaufman, A., Judge, R., Pierce, G., Allen, G., Bergin, M., Cohen, R. C., Fransioli, P., Gerboles, M., Habre, R., Hannigan, M., Jack, D., Louie, P., ... Ning, Z. (2019). Deliberating performance targets workshop: Potential paths for emerging PM2.5 and O3 air sensor progress. *Atmospheric Environment: X*, 2(April), 100031. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100031>

Williams, Ron, Kilaru, V. J., Snyder, E. G., Kaufman, A., Dye, T., Rutter, A., Russell, A., & Hafner, H. (2014). Air Sensor Guidebook. *Epa/600/R-14/159*, 1, 1–5. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=277996&simpleSearch=1&searchAll=air+sensor+guidebook

Zamrodah, Y. (2016). *Radiación y Temperatura*. 15(2), 1–23.

Zapata, F. (n.d.). *Homocedasticidad: qué es, importancia y ejemplos*. 21 de Enero 2020. Retrieved August 3, 2022, from <https://www.lifeder.com/homocedasticidad/>

VI ANEXO

Anexo 1. Efectos de la contaminación por Ozono Troposférico.

En la siguiente tabla se presentan las consecuencias de la contaminación por ozono troposférico, siendo caracterizadas por sector de influencia.

Tabla Anexo 1. Efectos contaminación por ozono.

Efectos del Ozono	
Salud	<ul style="list-style-type: none">- Irrita la mucosa ocular y el sistema respiratorio lo que aumenta el riesgo de enfermedades respiratorias y envejecimiento prematuro de la piel (Toro A et al., 2015).- Exposiciones agudas disminuyen la capacidad pulmonar, inducen inflamaciones del tracto respiratorio, disminuyen las defensas pulmonares y agravan afecciones pre- existentes relacionadas con corazón y pulmones.- Diagnósticos de asma asociados al ejercicio intenso en comunidades con altas concentraciones de ozono (75 ppb como media diaria de 1 hora), por lo tanto la contaminación más ejercicio puede desarrollar asma en niños. (Seguel et al., 2013)- Los estudios científicos han comprobado que el ozono tiene efectos nocivos en la salud humana, principalmente en niños, ancianos y personas sensibles (U.S.Environmental Protection Agency, 2004; U.S. Environmental Protection Agency, 2006).- Exposiciones agudas reduce la capacidad pulmonar, en el tracto respiratorio se producen daños en el sistema de defensas, inflamación y cambios en la permeabilidad de los tejidos, así como alteraciones en la estructura, función y bioquímica. Un estudio reciente realizado por investigadores del Instituto Nacional de Salud Pública y la Universidad de Carolina del Norte, demostró que la exposición de largo plazo a las concentraciones de ozono, puede provocar una disminución grave en la función pulmonar en niños de edad escolar (Rojas, Martinez et al., 2007) Otros estudios realizados en la Ciudad de México y otras ciudades del mundo reportan efectos en la morbilidad de niños, adultos y

	<p>personas sensibles, ocasionados por la exposición aguda y crónica al ozono (Gold et al.1996; Romieu et al., 2004).(Lavado Sepulveda, 2012)</p> <ul style="list-style-type: none"> - El ozono afecta al aparato respiratorio, siendo un factor de riesgo para los grupos de población más sensibles (niños, ancianos, enfermos coronarios, mujeres embarazadas, etc.) - El efecto biológico del ozono se atribuye a la posibilidad que presenta de reaccionar con una gran variedad de componentes celulares, tales como lípidos, tioles, aminas, enzimas y proteínas, por mencionar algunos, causando la oxidación o peroxidación de las moléculas y con la consecuente formación de radicales libres con lo cual puede llegar a causar la muerte celular (Ostro et al.,2006). Es este proceso el que produce la irritación de los tejidos y la posterior respuesta fisiológica.(Donoso Silva, 2012) - Bajas concentraciones de ozono a nivel superficial pueden producir irritación a los ojos, nariz y tórax, y si estas aumentan, pueden generar daños más serios, los que incluyen: asma, bronquitis, congestión y dolor de pecho, incremento de la susceptibilidad a infecciones respiratorias, disminución de función pulmonar y desempeño físico. Por otra parte, exposiciones prolongadas eventualmente podrían producir daños en los tejidos pulmonares y contribuir a enfermedades crónicas (Chang et al., 2010)
Vegetación	<ul style="list-style-type: none"> - Concentraciones de ozono pueden sobrepasar la capacidad de protección de las células vegetales produciendo efectos a escala metabólica, principalmente en la asimilación de carbono mediante la fotosíntesis, distribución de nutrientes y en el almacenamiento de sustancias de reserva, por lo tanto, existe menor crecimiento y productividad y una aceleración de los procesos de senescencia (deterioro funcional y estructural). - La fotosíntesis se ve afectada debido a alteraciones en la enzima Rubisco encargada de fijar el CO2. - Aumento en la tasa de respiración de la planta para soportar el gasto energético extra, para soportar la intensificación de los mecanismos de protección. - Genera efectos a escala ecosistémica, ya que, especies pertenecientes a una misma comunidad presentan diferentes sensibilidades ante el ozono, cambiando relaciones de competencia entre dichas especies, alterando estructura y diversidad de la comunidad vegetal. (Bermejo Bermejo et al., 2009).

	<ul style="list-style-type: none"> - Deterioro de las hojas y frutos lo que eventualmente aumenta la susceptibilidad de los cultivos a enfermedades.(Toro A et al., 2015) - El ozono afecta a los tejidos de algunas plantas sensibles, por lo que produce daño en cultivos agrícolas y en los bosques (MILLER et al., 1994), la magnitud de los cuales puede llegar a ser muy importante.
Contaminación	<ul style="list-style-type: none"> - El ozono es un gas invernadero, y se suma, por tanto, al efecto que estos gases tienen respecto al calentamiento global. - La absorción de radiación infrarroja por una molécula depende de las energías de sus vibraciones internas, siendo fuerte si las energías se acoplan. Debido a que las moléculas con tres o más átomos tienen muchos más tipos de vibraciones internas que las moléculas diatómicas, la absorción atmosférica natural de esta radiación está dominada por las moléculas triatómicas CO₂, O₃ y H₂O. La absorción se amplifica con moléculas poliatómicas presentes en menores cantidades como CH₄, N₂O, CCl₃F y CCl₂P₂. La presencia creciente de ozono en la troposfera debido al progresivo aumento de sus concentraciones ha colocado a este compuesto como responsable del 9% del efecto invernadero total, aun considerando su menor vida media en relación a otros productos, como el dióxido de carbono o el metano (IPCC, 1992). (Velázquez de Castro González, 1997)
Materiales	<ul style="list-style-type: none"> - Acelera la corrosión en superficies metálicas (Toro A et al., 2015) - El ozono es suficientemente activo químicamente, por lo que puede adicionarse a dobles enlaces carbono-carbono, reacción conocida como de ozonólisis. De allí, que se pueda incorporar a materiales orgánicos del tipo elastómeros, textiles, pigmentos, pinturas, entre otros, destruyendo la estructura molecular del material y afectando las propiedades estructurales y estéticas del material. (Kucera y Fitz, 1995) Por otra parte, el ozono permite el acelerar los procesos de corrosión de metales (Graedel et al., 1984; Svensson y Johansson., 1993).(Donoso Silva, 2012)

Anexo 2. Ley de Fick.

La difusión es el flujo irreversible de materia en un sistema termodinámico multicomponente debido a un gradiente de concentración, es decir, un flujo de materia desde zonas del sistema de altas concentraciones hacia zonas de baja concentración. Este tipo de flujo tiende a uniformar y homogeneizar el sistema, devolviéndolo a su estado de equilibrio de concentración constante.

La ley de Fick plantea que el flujo difusivo que atraviesa una superficie, que puede ser una membrana porosa, en un periodo de tiempo es directamente proporcional al gradiente de concentración. Esta ley se representa matemáticamente como:

$$J = -D * \frac{\Delta C}{\Delta \delta} \text{ Ecuación 1 Anexo2.}$$

Donde J representa el flujo difusivo en unidades de $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, D es el coeficiente de proporcionalidad, denominado coeficiente de difusión en unidades de $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ΔC es la diferencia de concentraciones molares, y δ es el espesor de la membrana permeable en unidades de longitud de cm (*Difusión-Ley de Fick*, 2018).

Anexo 3: FUNCIONAMIENTO DE THERMO ELECTRON 49i.

El modelo 49i funciona según el principio de que las moléculas de ozono (O_3) absorben la luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. El grado en que se absorbe la luz ultravioleta está directamente relacionado con la concentración de ozono, tal como lo describe la Ley de Beer-Lambert:

$$\text{Transmitancia (T)} = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha C l} \quad \text{Ecuación 1 Anexo 3}$$

$$\text{Absorbancia} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha * C * l \quad \text{Ecuación 2 Anexo 3}$$

Donde:

I = Intensidad de la luz UV que pasa a través de la muestra de aire con ozono.

I_0 = Es la intensidad de la luz UV cuando, a través de la cámara de absorción pasa aire cero.

α = Coeficiente de absorción para el ozono a una longitud de onda de 254 nm

C = Concentración de ozono en mg/m^3 .

l = Longitud de la cámara en metros "m".

Este equipo consta de una lámpara de mercurio de baja presión óptica de colimación, una celda de absorción, un detector y componentes electrónicos de procesamiento de señales. La lámpara de mercurio de baja presión irradia varias longitudes de onda, por lo tanto, el fotómetro debe incorporar los medios adecuados para asegurar que no haya ozono en la celda, y que al menos el 99,5% de la radiación detectada por el detector es

radiación de 254 nm, esto se puede lograr a través de la selección prudente del filtro óptico y las características de respuestas del detector.

El funcionamiento se describe en el esquema del equipo mostrado en la Figura 1 Anexo 3, iniciando cuando la muestra de aire ambiente se introduce al equipo y se divide en dos corrientes de gas. Una fluye a través de un depurador de ozono para convertirse en gas de referencia, que luego fluye a la válvula solenoide de referencia, mientras el gas de muestra fluye directamente a la válvula solenoide de muestra. Estas válvulas alternan las corrientes de gas de referencia y de muestra entre las celdas A y B cada 10 segundos, es decir, cuando la celda A contiene gas de referencia, la celda B contiene gas de muestra y viceversa. El tiempo durante el cual ocurre esta transición entre celdas, las intensidades de luz generadas por la lámpara de mercurio se ignoran durante varios segundos, permitiendo que las celdas se enjuaguen. Finalmente, detectores A y B miden las intensidades de luz UV de cada celda, y el equipo calcula la concentración de ozono para cada celda enviando la concentración promedio a la pantalla del panel frontal (Thermo Fisher Scientific, 2014).

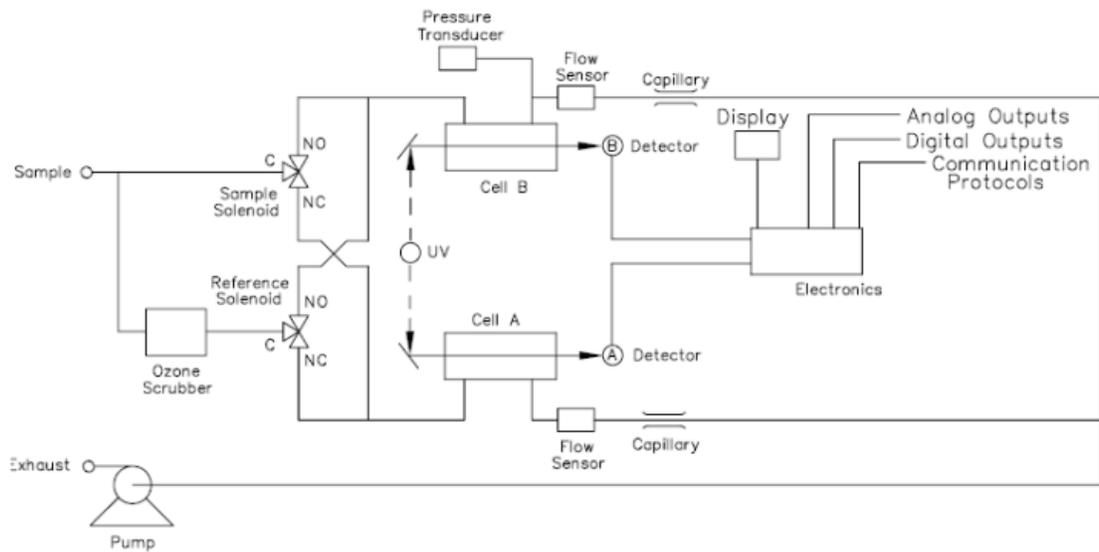


Figura 1 Anexo 3. Esquema de flujo del modelo 49i.

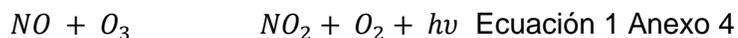
Anexo 4. FUNCIONAMIENTO DE THERMO ELECTRON 42i.

El Equipo de medición referencial de NO₂ Thermo Fisher Scientific 42i funciona bajo el principio de quimioluminiscencia que se define como la emisión de radiación electromagnética, generalmente en la región visible o del infrarrojo cercano, producido por una reacción química; esta reacción puede generarse por medio de un sustrato y un oxidante en presencia de algunos cofactores para formar un producto, inclusive en ocasiones en presencia de un catalizador. El producto formado pasa a un estado excitado electrónicamente, para finalmente emitir un fotón por medio de la relajación de las moléculas al estado fundamental. Su importancia analítica radica en que la intensidad de luz generada es función de la concentración del analito (García-Campana, 2001).

Para este equipo el óxido nítrico (NO) y ozono (O₃) reaccionan produciendo dióxido de nitrógeno (NO₂) en estado excitado, molécula que genera una emisión de luz infrarroja al decaer de un estado electrónicamente excitado a uno de menor energía. Esta



luminiscencia es característica con una intensidad que es proporcional a la concentración de NO.



Para determinar el NO₂ en la muestra de aire ambiente, primero se debe transformar el NO₂ a NO antes de que pueda medirse por el principio de quimioluminiscencia. El NO₂ se convierte a NO mediante un catalizador de molibdeno calentado a unos 325°C.

La muestra de aire ambiente se introduce en el equipo y fluye a través de un capilar y luego a la válvula solenoide como se muestra en Figura 1 Anexo 4. La válvula solenoide dirige la muestra directamente a la cámara de reacción donde se produce la reacción mostrada en Ecuación 1 Anexo 4; o a través del convertidor de NO₂ a NO y luego a la cámara de reacción. Un sensor de flujo a la cámara de reacción mide el flujo de la muestra.

Análogamente, el aire seco entra al equipo, pasando por un interruptor de flujo y luego a través de un ozonizador de descarga silenciosa. El ozonizador genera el O₃ necesario para la reacción de quimioluminiscencia. En la cámara de reacción, el O₃ reacciona con NO de la muestra para producir las moléculas de NO₂ excitadas. Un tubo fotomultiplicador alojado en un enfriador termoeléctrico detecta la luminiscencia generada durante esta reacción. El tubo fotomultiplicador debe ser sensible al rojo y con filtro óptico, evitando así dejar pasar hacia el detector radiación de longitud de onda menor a 600 nm correspondiente a otras moléculas presentes en la muestra de aire. Finalmente, desde la cámara de reacción, el escape viaja a través de un convertidor de O₃ a la bomba y se libera por la ventilación.

Las concentraciones de NO y NO₂ calculadas en los modos NO y NO_x se almacenan en la memoria. La diferencia entre las concentraciones se utiliza para calcular las concentraciones de NO₂ (Thermo Fisher Scientific Inc, 2007).

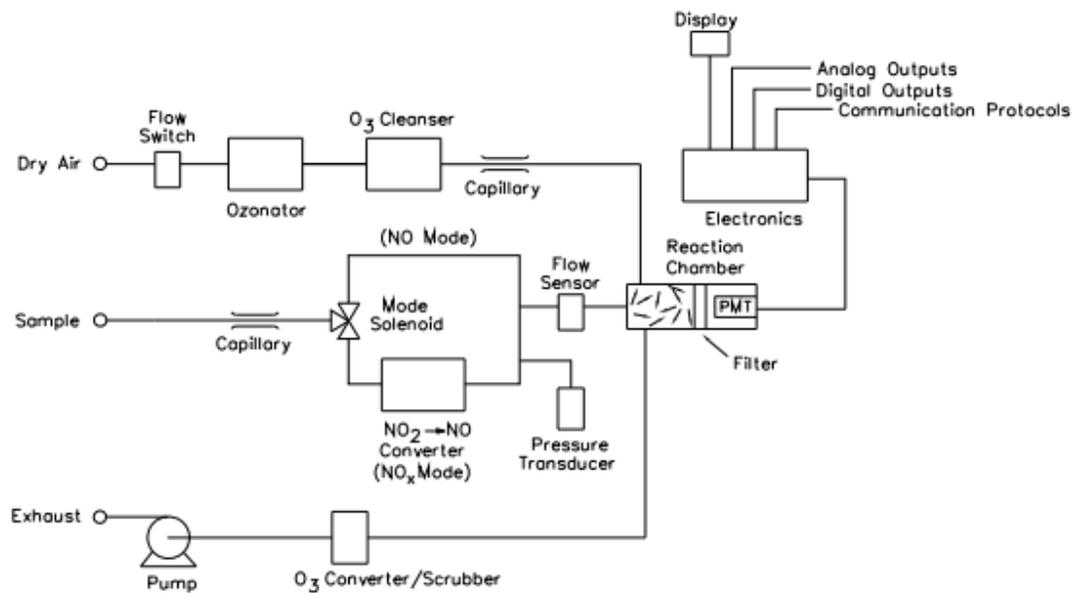


Figura 1 Anexo 4. Esquema de flujo del modelo 42i

Anexo 5. Comparación de principales modelos estadísticos para la evaluación de sensores de bajo costo.

Tabla 1 Anexo 5. Principales modelos estadísticos para conversión de señales eléctricas en unidades de concentración.

Modelo	Características
Regresión Lineal Múltiple	<ul style="list-style-type: none"> • Método paramétrico (Hagan et al., 2018), que supone distribución normal de la variable respuesta (Munir et al., 2019) • Permite modelar dependencias entre dos o más variables predictoras y la variable objetivo única, mediante el ajuste de coeficientes en ecuaciones lineales (Topalović et al., 2019), además de evaluar el efecto de cada predictor en presencia del resto, evitando asociación entre predictores. • Modelo que toma en cuenta la interferencias cruzadas de contaminantes gaseosos y el efecto de los parámetros meteorológicos (Munir et al., 2019). • Usado frecuentemente en investigación debido a la facilidad de aplicación e interpretación (Munir et al., 2019). • Método adecuado para la calibración de sensores electroquímicos de ozono (Carey & Yee, 1992; Ripoll et al., 2019; Spinelle et al., 2015). • Dentro de sus limitaciones se tiene que solo encuentra relaciones lineales entre variables de entrada y salida.
Aditivo Generalizado	<ul style="list-style-type: none"> • Método no paramétrico, aplicado a datos tanto de distribución normal como no normal. • Asume funciones que se adaptan a estructuras no lineales de datos, permitiendo que la distribución de probabilidad de respuesta sea cualquier miembro de la familia exponencial. • Presenta un mejor rendimiento, en términos estadísticos, que el modelo lineal multivariado, ya que captura asociación no lineal entre variados contaminantes (Munir et al., 2019). • Como desventaja se encuentra su complejo entendimiento, debido a que ajusta una función no lineal a cada variable predictora, cambiando la pendiente en cada punto de la regresión (Modelos Aditivos Generalizados Con R, n.d.).
Redes Neuronales	<ul style="list-style-type: none"> • Modelos de aprendizaje automático formados por unidades llamadas neuronas, capaces de aprender relaciones no-lineales entre variables predictivas y respuesta. • Describen con mayor precisión la calidad del aire en comparación con modelos más simples (Spinelle et al., 2015; Topalović et al., 2019) • Al ser un modelo de mayor complejidad, necesitan una gran cantidad de datos en comparación con modelos más simples, además de mayores periodos de calibración debido a su

	aprendizaje iterativo (Carey & Yee, 1992), por lo tanto, presenta una interpretación compleja.
--	--

Anexo 6. Relación entre la variable respuesta, y variables explicativas.

Para explicar la relación existente entre las variables predictoras y la variable respuesta, estas deben estar correlacionadas. Las correlaciones son una prueba de estadística descriptiva, que pretende estimar el nivel de asociación lineal entre las variables objeto de estudio. Se debe tener presente que una correlación entre variables no implica causalidad, es decir, que si dos variables están correlacionadas no necesariamente una de ellas es causa de la otra, ya que es posible que se presente una relación falsa, o la relación entre dos variables se puede deber a una tercera, denominándose esta una relación espúrica.

Para determinar el grado de relación entre la variable respuesta y cada una de las variables predictoras, se utiliza el Coeficiente de Correlación de Spearman que se denota como r_s , el cual toma valores en un rango de $[-1, 1]$, siendo:

- a) -1 una correlación negativa perfecta.
- b) +1 es una correlación positiva perfecta.
- c) 0 cuando no se observa correlación entre las variables.

Este coeficiente no se ve afectado por cambios en las unidades de medida, y es de utilidad para análisis de datos en donde se desea conocer la relación lineal entre variables cuyas escalas de medida sean ordinales, o que exista evidencia de que las variables de estudio sean cuantitativas y no presenten un comportamiento de distribución

normal, es decir la correlación de Spearman, un método no paramétrico (P. Morales & Rodríguez, n.d.). Algebraicamente este coeficiente se denota como:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n^3 - n} \quad \text{Ecuación 1 Anexo 6}$$

Donde d_i es la diferencia entre los rangos de X e Y ($d_i = x_i - y_i$), mientras que “n” es el número de parejas de rango.

Para la determinación del coeficiente de correlación de Spearman en el software estadístico Rstudio, se utiliza la función “cor.test(x,y, method= “spearman”), la cual indica el coeficiente de correlación y su nivel de significancia por medio del valor p. Este estadístico considera H_0 como que las variables son independientes (no hay relación), y H_a como que existe relación entre las variables, por lo tanto, para un p-valor menor a 0.05 se rechaza la hipótesis nula e independencia de variables.

Anexo 7 Variabilidad constante de los residuos del modelo (Homocedasticidad).

La regresión lineal múltiple será efectiva para la data que se comporta homocedasticamente, ya que, en caso contrario los coeficientes de regresión del modelo calculado no explican correctamente los fenómenos estudiados en el sector heterocedástico de los datos. La condición de homocedasticidad especifica que los residuos de la regresión línea múltiple deben distribuirse con igual varianza en todo el rango de valores de la variable independiente, eje de las abscisas.

Para comprobar la homocedasticidad se utiliza la prueba de Breusch-Pagan, la cual implica una prueba de hipótesis con un nivel de significancia del 0.05, siendo:

H_0 : Regresión Homocedástica

H_a : Regresión Heterocedástica

El procedimiento de la prueba consiste en (Piol, 2018):

a) Calcular el modelo de mínimos cuadrados de la regresión, $Y = \beta_0 + \beta_1 * X_1 + \beta_2 * X_2 + \dots + \beta_p * X_p + \varepsilon$ Ecuación 24)

b) Calcular la varianza estimada de la regresión

$$\sigma^2 = \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n}$$

Siendo “n” la cantidad de datos, y_i el i-ésimo valor observado, mientras \hat{y}_i , es el i-ésimo valor respuesta que predice el modelo de regresión múltiple

c) Calcular una variable auxiliar

$$\xi = \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma^2}$$

d) Calcular una nueva regresión, con variable auxiliar como variable respuesta, conservando las variables predictoras originales

$$\xi = \beta_0 + \beta_1 * X_1 + \beta_2 * X_2 + \dots + \beta_p * X_p + \varepsilon$$

e) Calcular el **valor crítico de Chi-cuadrado**

$$N^2_c = \frac{1}{2} \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

Siendo \hat{y}_i el i-ésimo valor respuesta que predice el modelo de regresión múltiple, mientras que \bar{y} es la media de la variable respuesta “y”.

f) Intercepción en tabla de Chi-cuadrado el nivel de significancia, con los grados de libertad del modelo, para encontrar Chi-Cuadrado N^2 .

g) Comprobar hipótesis Nula.

$N^2_c < N^2$: Se cumple H_0 de Homocedasticidad.

$N^2_c > N^2$: No se cumple H_0 , por lo tanto, datos con heterocedasticidad.

Esta prueba de homocedasticidad se realiza con la función “bptest” de paquete lmtest perteneciente al software estadístico Rstudio.

Anexo 8. Prueba de Normalidad Shapiro-Wilk

La prueba de normalidad de Shapiro-Wilk es un estadístico versátil en términos de tamaño muestral, mostrando un alto poder de detección para tamaños muestrales pequeños < 50 , y siendo además un estadístico robusto para muestras de gran tamaño (> 500), tal es el caso del presente estudio (Ahmad & Khan Sherwani, 2015; Pedrosa et al., 2015; Steinskog et al., 2007).

Este estadístico de normalidad se basa en una prueba de hipótesis, con un nivel de significancia de 0.05, la cual corresponde a:

H_0 : La muestra proviene de una distribución normal

H_a : La muestra no proviene de una distribución normal.

El estadístico de normalidad Shapiro- Wilk se lleva a cabo por medio de la función “shapiro.test”, a través del software estadístico Rstudio.

Anexo 9. Independencia de los residuales

En un modelo de regresión lineal múltiple, los coeficientes de regresión presentan errores estándar contruidos bajo la suposición de términos de error no correlacionados.

La correlación de residuos implica una confianza injustificada de un modelo subestimando los errores estándar verdaderos de los coeficientes de un modelo de regresión, esto se observa comúnmente para datos en el contexto de series temporales. La evaluación de la independencia de residuos se realiza por medio de la prueba estadística de Durbin-Watson, que contrasta la presencia de autocorrelación en los residuos de una regresión, esta prueba se define como:

$$D - W = \frac{\sum(\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})^2}{\sum \varepsilon_i^2}$$

El estadístico de D-W calcula las diferencias al cuadrado entre pares de residuos consecutivos, divididas por un factor de escala. Si los residuos están correlacionados positivamente, los residuos tenderán a ser similares en magnitud, por lo que la estadística de D-W será relativamente pequeña. Si los residuos se distribuyen aleatoriamente en el tiempo, la suma en el numerador tenderá a ser mayor, por lo que si los residuos son independientes el estadístico de D-W es suficientemente grande (Wilks, 2006).

Además, se definen las pruebas de hipótesis para D-W, con un nivel de significancia del 0.05 como:

H_0 : Los residuales son independientes

H_a : Los residuales no son independientes.

Se determina entonces la independencia por medio de un valor p mayor al nivel de significancia ($p\text{-valor} > 0.05$), adicionalmente se entrega un rango determinado para D-W de $[0-4]$, como regla de rechazo o no de independencia de residuales. Algunos valores de D-W entregan la siguiente información:

- a) $D=2$ Indica que no hay autocorrelación
- b) $D < 2$ Indica correlación serial positiva
- c) $D > 2$ Indica correlación serial negativa

Generalmente si D presenta un valor menor a 1.5, o mayor a 2.5, se tiene un problema de autocorrelación grave. Contrariamente, si D se encuentra entre 1.5 y 2.5, es probable que la autocorrelación sea motivo de preocupación (*La Prueba de Durbin-Watson: Definición y Ejemplo En 2022*, n.d.).

La prueba de independencia de residuales de D-W se realiza con la función “dwtest”, del paquete lmtest perteneciente al software estadístico Rstudio.

Anexo 10. No colinealidad entre los predictores

La colinealidad está referida a la relación estrecha entre dos o más variables predictoras, planteando problemas en el contexto de la regresión, ya que dificulta la separación de los efectos individuales de las variables predictoras colineales sobre la variable respuesta, ya que, provoca un aumento en el error estándar y reduce la precisión de las estimaciones de los coeficientes de regresión, subestimando la probabilidad de considerarlos significativos cuando realmente lo son. Para solucionar estos problemas se debe eliminar una de las variables colineales, ya que la información que entrega es redundante sobre la variable respuesta (James et al., 2014).

Para detectar la colinealidad entre predictores se calcula el factor de inflación de la varianza (VIF) para cada variable, que mide cuánto se infla la varianza de un coeficiente de regresión debido a la multicolinealidad en el modelo, donde su expresión matemática es:

$$VIF = \frac{1}{1 - R_{x_j | x_{-j}}^2} \quad \text{Ecuación 1 Anexo 10}$$

Siendo $R_{x_j | x_{-j}}^2$ el coeficiente de determinación (R^2) de una regresión de x_j sobre todos los demás predictores.

Los valores que puede tomar VIF son:

VIF =1	Ausencia de colinealidad
1 < VIF < 5	Colinealidad moderada
5 < VIF < 10	Colinealidad alta

El cálculo de multicolinealidad en un modelo de regresión se realiza con la función “VIF” (`car::vif(model)`) del paquete `car` de Rstudio.

Anexo 11. Transformación Box-Cox

La transformación Box-Cox, es una transformación no lineal, para variables continuas y mayores a cero, utilizada para que los datos se ajusten a los supuestos de validación interpuestos por el modelo de regresión lineal múltiple, permitiendo corregir la distribución de los datos, mejorando su asimetría y la curtosis, generando distribuciones más parecidas a la normal (A. López, 2014). Existen dos funciones de potencia relacionadas, que permiten transformaciones Box-Cox generadoras de simetría:

$$y(\lambda) = \begin{cases} \frac{y^\lambda - 1}{\lambda}, & \lambda \neq 0 \\ \ln y, & \lambda = 0 \end{cases} \quad \text{Ecuación 1 Anexo 11}$$

Siendo “x” la variable que se va a transformar, y λ el parámetro de transformación.

Por lo tanto, se debe buscar una transformación de potencia λ , que minimice la suma de cuadrados de los residuos y maximice la probabilidad de los datos observados para distribución gaussiana, por medio del método de máxima verosimilitud (Molinero, 2003), esperando que los valores de λ se encuentren entre -2 y 2

Las transformaciones de potencia poseen una propiedad creciente, implicando que son de orden preservado, es decir, que el valor más pequeño del conjunto de datos originales se corresponde con el valor más pequeño del conjunto de datos transformados, de igual forma para valores más grandes, convirtiendo los parámetros de posición como mediana, cuartiles, entre otros, de los datos originales en los parámetros de posición correspondientes de los datos transformados (Wilks, 2006).

El software de programación Rstudio utiliza la función “boxcox” de la librería MASS, para la determinación del parámetro de transformación λ , a través del método de máxima verosimilitud, con un intervalo de confianza del 95%.

Anexo 12. Análisis de datos crudos campaña otoño- invierno y verano en Las Condes.

Se presenta la variación temporal total de las señales de los sensores electroquímicos ID 97, 98, y 99, con respecto a las concentraciones de ozono obtenidas por métodos equivalentes, y temperaturas de los sensores insertos en cada nodo, para la temporada de otoño-invierno.

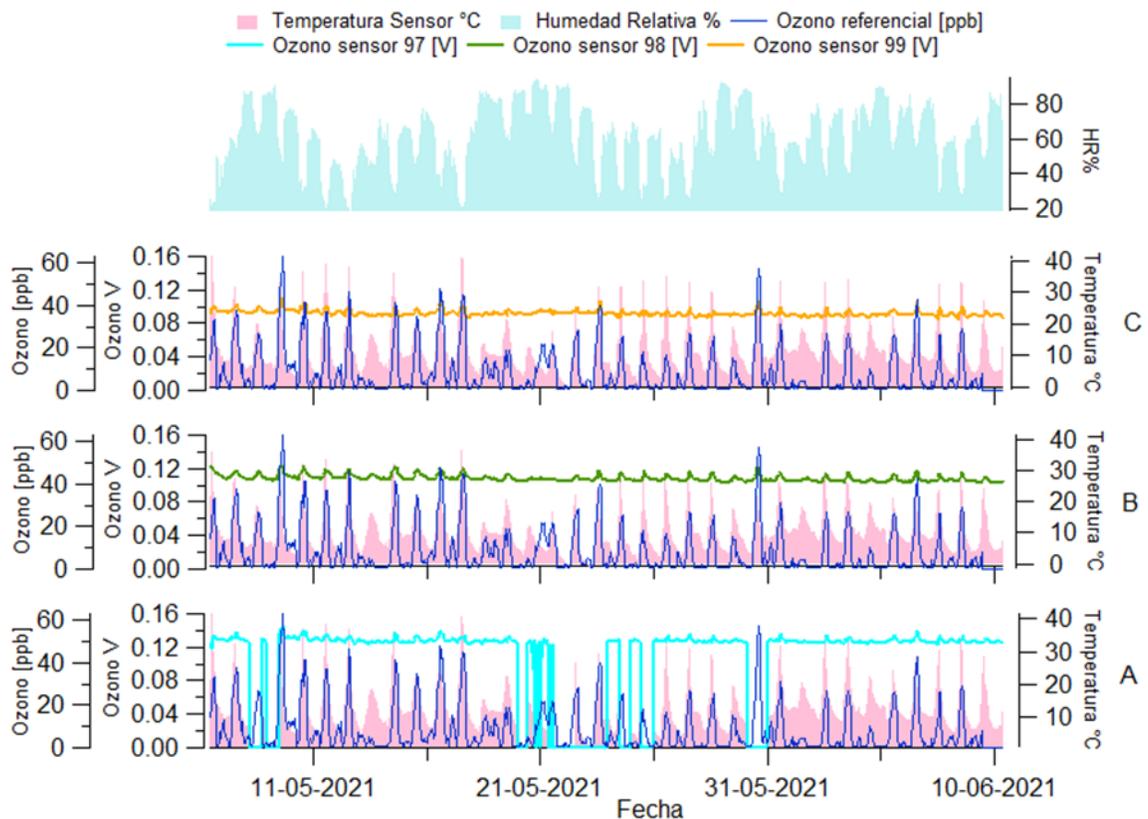


Figura 1 Anexo 12. Variación temporal de señales crudas de sensores con respecto a temperatura y concentración de ozono equivalente. A) corresponde a señales de sensor ID 97, B) corresponde a señales de sensor ID 98, C) corresponde a señales de sensor ID 99, para la temporada otoño-invierno.

Se observa concordancia entre los máximos de ozono equivalente, las señales crudas de los sensores de ozono, y la temperatura entregada por cada sensor de temperatura, los cuales se encuentran insertos en cada nodo sensor.

De igual forma, se presenta el análisis de variación temporal de los sensores ID 97,98, y 99. Junto con las señales se presentan datos de temperatura obtenidos por los sensores insertos en cada nodo, datos de humedad relativa obtenidos por las estaciones de monitoreo referenciales, y datos de concentración de ozono obtenidos por estaciones de monitoreo clasificadas como equivalentes.

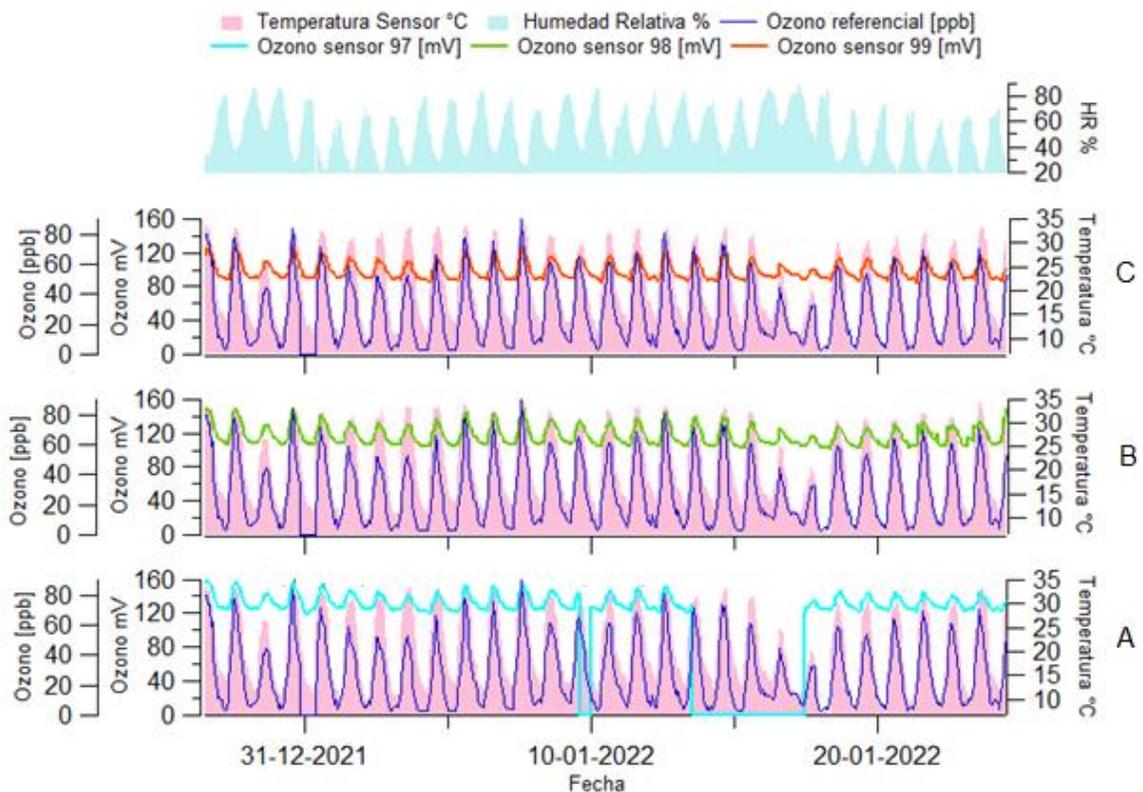


Figura 2 Anexo 12. Variación temporal de señales crudas de sensores con respecto a temperatura y concentración de ozono equivalente. A) corresponde a señales de sensor ID 97, B) corresponde a señales de sensor ID 98, C) corresponde a señales de sensor ID 99, temporada de verano.

La Figura 2 Anexo 12, muestra que los máximos obtenidos de señales de sensores de bajo costo son coincidentes con los máximos en temperatura y concentración de ozono equivalente en [ppb]. El sensor ID 97 es quien presenta las mayores caídas de voltaje correspondientes a la pérdida de 104 datos. Además, gráficamente se tiene que la humedad relativa y la temperatura son dos variables inversamente proporcionales, es

decir, mientras la temperatura alcanza máximos, la humedad relativa representa mínimos.

Anexo 13. Correlación de Spearman para posibles variables explicativas en temporada de otoño- invierno, y verano.

Se muestran los coeficientes de correlación de Spearman de las posibles variables explicativas, con la variable respuesta de ozono equivalente en ppb.

Tabla1 Anexo 13. Coeficiente de correlación de Spearman para la temporada de otoño- invierno y verano.

ID	O ₃ [ppb]	O ₃ mV	NO ₂ [ppb]	NO [ppb]	Temperatura sensor °C	Humedad Relativa %
97	Coef. Correlación	0.651	-0.104	-0.398	0.544	-0.487
	p-valor	2.20e-16	0.0140	2.20e-16	2.20e-16	2.20e-16
98	Coef. Correlación	0.676	-0.0996	-0.396	0.530	-0.447
	p-valor	2.20e-16	0.0184	2.20e-16	2.20e-16	2.20e-16
99	Coef. Correlación	0.638	-0.0944	-0.392	0.556	-0.450
	p-valor	2.20e-16	0.0254	2.20e-16	2.20e-16	2.20e-16
ID	O ₃ [ppb]	O ₃ mV	NO ₂ [ppb]	NO [ppb]	Temperatura sensor °C	Humedad Relativa %
97	Coef. Correlación	0.838	-0.131	0.0263	0.899	-0.811
	p-valor	2.20e-16	5.40e-3	0.579	2.20e-16	2.20e-16
98	Coef. Correlación	0.902	-0.119	0.0451	0.906	-0.812
	p-valor	2.20e-16	0.0118	0.340	2.20e-16	2.20e-16
99	Coef. Correlación	0.867	-0.105	0.0328	0.901	-0.816

Anexo 14. Análisis de Temperatura y Radiación Campaña Las Condes Periodo Otoño

Se realiza un análisis de la correlación de Spearman entre los datos entregados por los sensores de temperatura dispuestos en los nodo sensores 97,98, y 99, con los datos de temperatura dispuestos por la estación referencial de Las Condes. Lo anterior con la finalidad de evaluar el funcionamiento de estos, y la potencial capacidad predictiva de este parámetro en el modelo de ajuste de regresión múltiple. A continuación, se presenta una matriz de correlación de Spearman para parámetros de radiación, temperatura, y concentración de ozono referencial.

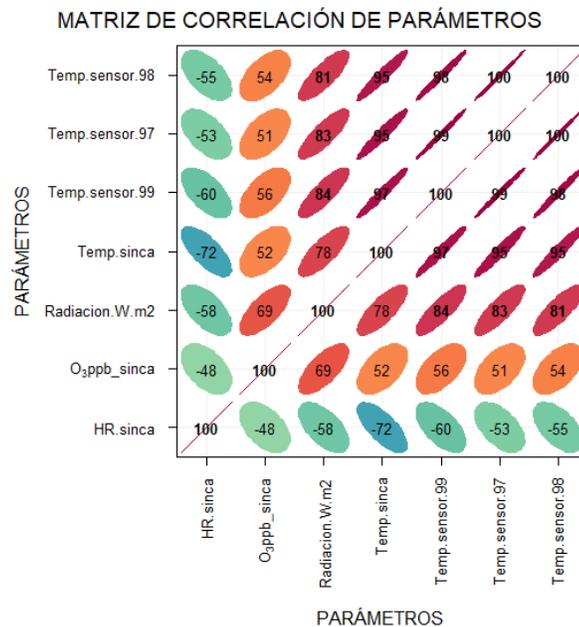


Figura 1 Anexo 14. Matriz de Correlación para evaluación de temperaturas y radiación.

Tabla 1 Anexo 14. Coeficientes de Spearman y nivel de significancia entre sensores de temperatura.

Temperatura Referencial.	Sensores de Temperatura.		
	Nodo 97	Nodo 98	Nodo 99
Coeficiente de Correlación	0.9521035	0.9483217	0.965544
P-valor	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16

El nivel de significancia (p-valor) de los sensores de temperatura en los nodo sensores indican que se rechaza la hipótesis nula de independencia entre las variables de temperaturas referenciales y temperaturas de los sensores, además de altos coeficientes de correlación, implicando relación entre ambas variables. Esta información nos permite corroborar el buen funcionamiento de los sensores de temperatura dispuestos en los nodo sensores con respecto la temperatura entregada por monitores referenciales, además de permitir utilizar este parámetro para realizar la ecuación de ajuste en cada nodo sensor, con su respectiva temperatura, esperando la menor variación entre modelos de ajuste.

Tabla 2 Anexo 14. Coeficientes de Spearman y nivel de significancia entre sensores de temperatura y radiación.

Radiación [w/m ²]	Temperatura			
	Nodo 97	Nodo 98	Nodo 99	Referencia
Coeficiente de Correlación	0.8264101	0.8093071	0.8362837	0.7803128
P-valor	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16

Por medio de la Tabla 2 Anexo 14, se evidencia una alta correlación entre la variable de temperatura de cada sensor y la variable de radiación. Lo anterior presume una evaluación del uso de estos parámetros en el modelo de ajuste, ya que se debe cumplir el supuesto de independencia entre las variables predictiva, a pesar de que este parámetro es evaluado a través de los residuos generados por el modelo.

Tabla 3 Anexo 14. Coeficientes de Spearman y nivel de significancia entre sensores de temperatura, radiación y ozono medido por métodos referenciales.

Ozono [ppb]	Sensor de Temperatura			Radiación [W/m ²]
	Nodo 97	Nodo 98	Nodo 99	
Coeficiente de Correlación	0.5127368	0.5431527	0.5604483	0.6943944
P-valor	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16

Se evidencia según Tabla 3 Anexo 14, una correlación significativa de los parámetros de temperatura y radiación, con la variable de ozono referencial, que es utilizada como variable respuesta en la ecuación de ajuste. Por lo tanto, estos parámetros son utilizados para el ajuste de las concentraciones de ozono medidas por los sensores de bajo costo Alphasense.

A continuación, se presenta la Figura 2 Anexo 14, que compara los datos de temperatura referenciales, con datos de radiación y datos de concentraciones de ozono referencial. A partir de él, es posible observar que los máximos de cada uno de estos parámetros siguen la misma tendencia.

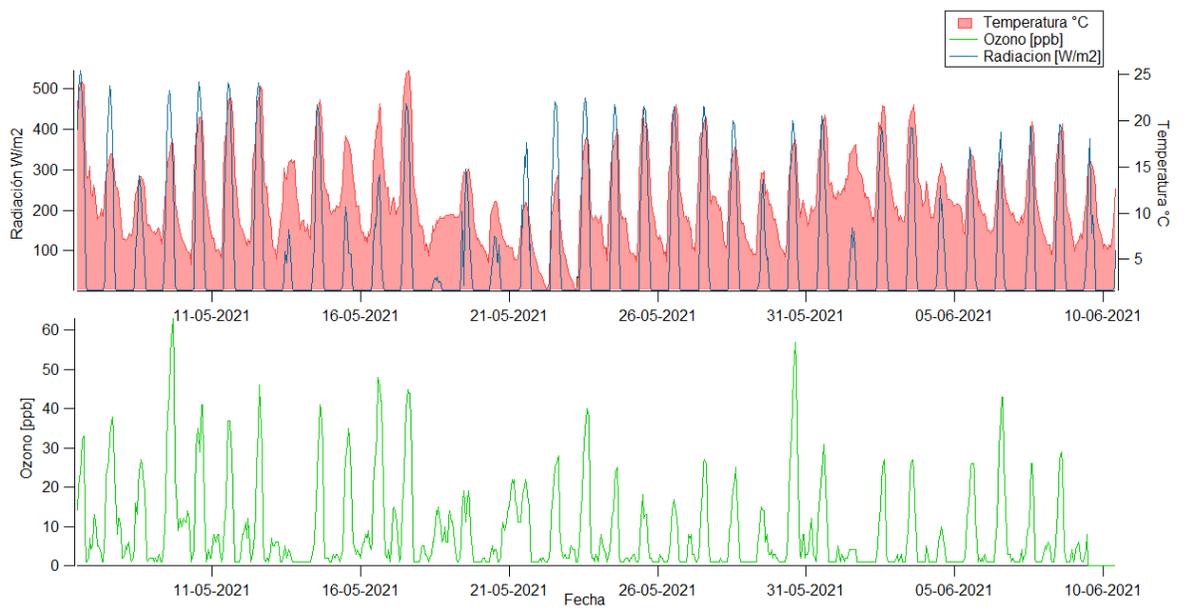


Figura 2 Anexo 14. Variación temporal de ozono equivalente [ppb], temperatura referencial y radiación.

La importancia de esta evaluación radica en que las concentraciones máximas de ozono se ven relacionadas por la temperatura y la radiación, dos parámetros que pueden ser potencialmente incluidos en la ecuación de ajuste. Adicionalmente, se evidencian tendencias similares en los máximos de radiación y temperatura, lo cual conlleva a evaluar la posibilidad de incluir en la ecuación de ajuste sólo uno de los parámetros, evitando así la dependencia entre ambos parámetros que a simple vista explican los máximos en ozono.

Anexo 15. Análisis de temperatura para la campaña de otoño en Las Condes.

Se presentan los datos crudos obtenidos por los sensores ID 97, 98 y 99, en función de las concentraciones de ozono equivalente [ppb], con una tercera variable correspondiente a la temperatura.

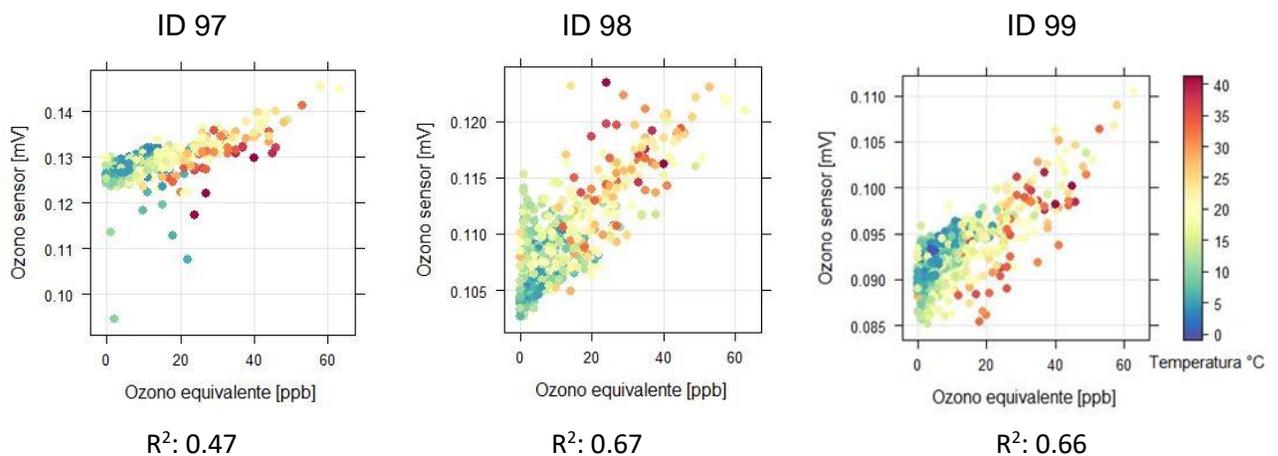


Figura 1 Anexo 15. Gráficas de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por cada sensor electroquímico, considerando la temperatura como tercera variable.

Por medio de la separación de los datos de entrenamiento del 70% en rangos de temperatura determinados por el primer y tercer cuartil, se muestra su comportamiento en los siguientes diagramas de dispersión.

Separación de datos por temperaturas

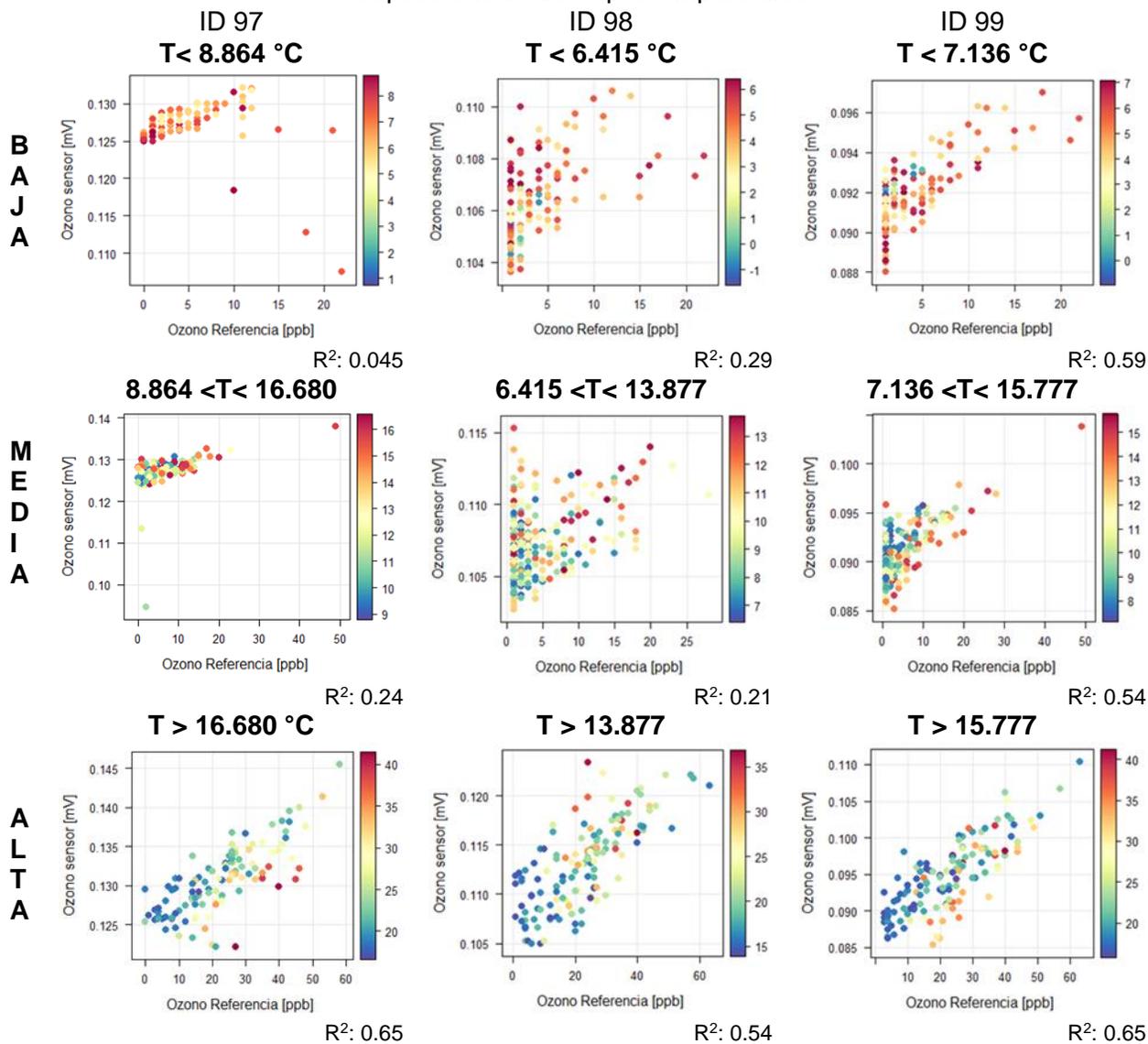


Figura 2 Anexo 15. Representación por rangos de temperatura de los sensores ID 97, 98 y 99.

La figura anterior evidencia que la linealidad mejora a mayores rangos de temperatura, obteniéndose coeficientes de determinación de 0.54 y 0.65 para los sensores. El sensor ID 97 presenta valores atípicos que desvían de la linealidad la recta, generando un valor bajo de coeficiente de determinación, $R^2 = 0.045$.

Anexo 16. Análisis de temperatura para la campaña de verano en Las Condes.

Debido a que en verano las temperaturas y radiación aumentan, se potencia la formación de ozono (Seguel et al., 2012), mejorando la detección de este contaminante por parte de los sensores.

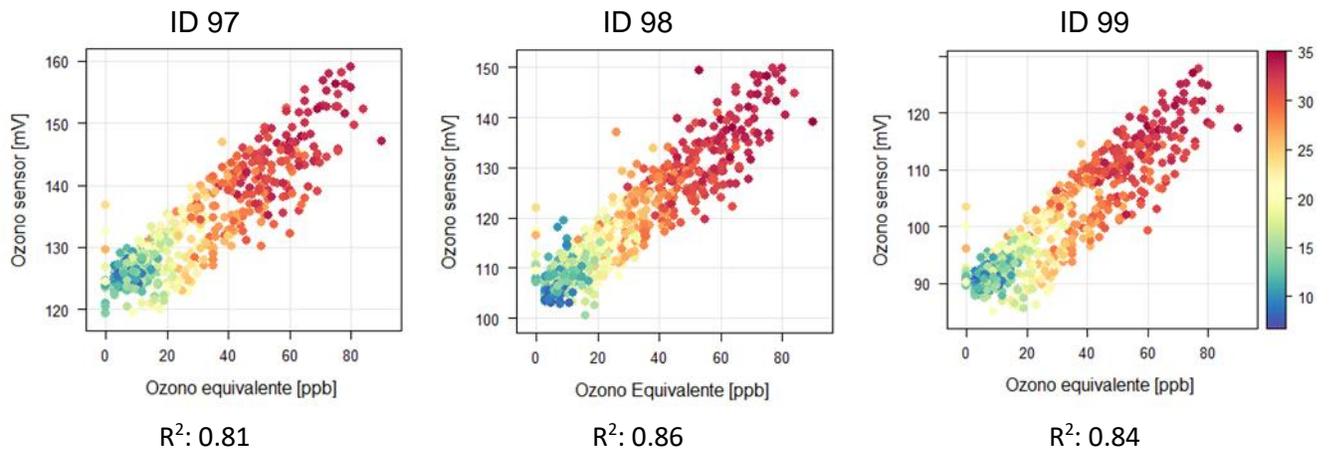


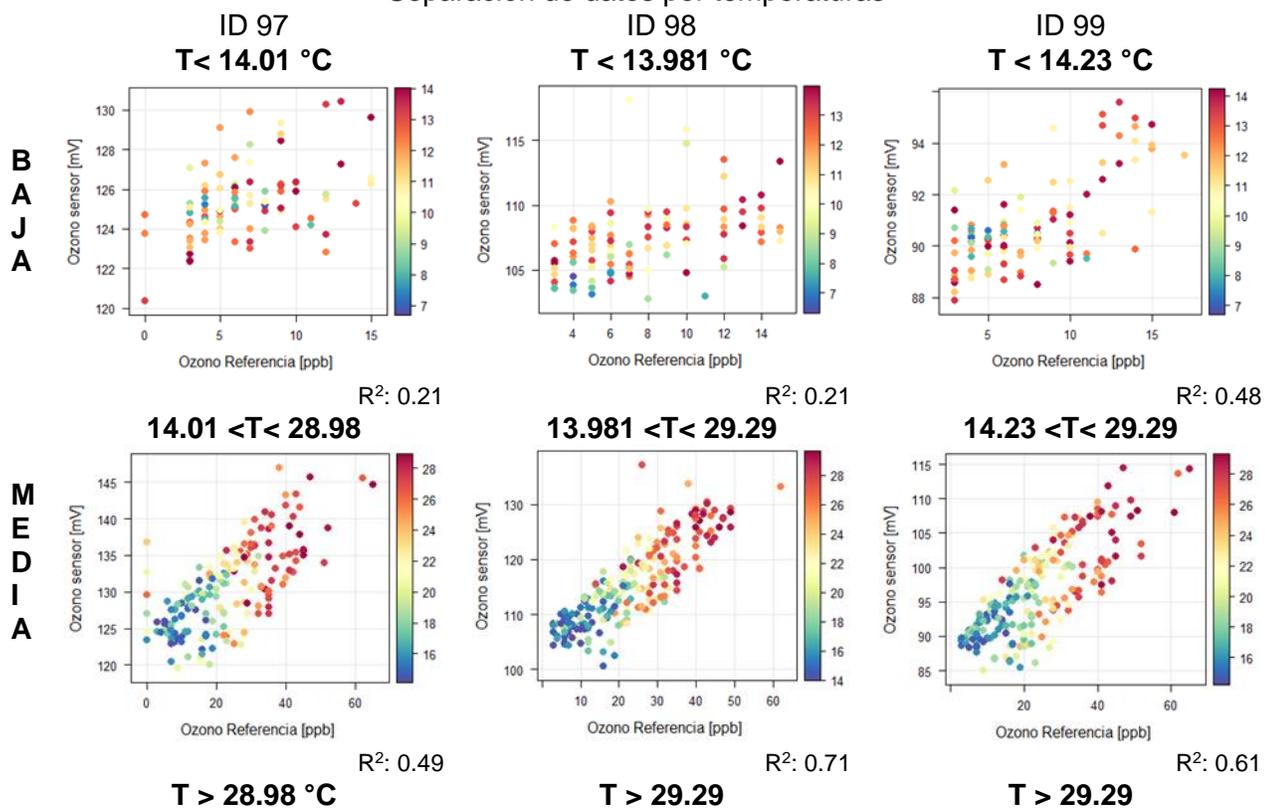
Figura 1 Anexo 16. Gráficas de dispersión entre señales crudas y concentración de ozono equivalente [ppb] medidas por cada sensor electroquímico, considerando la temperatura como tercera variable.

Las gráficas de dispersión de los datos crudos de los sensores en la campaña de verano muestran coeficientes de determinación (R^2) superiores al 0.8, indicando una alta relación entre los datos equivalentes de ozono y las señales entregadas por los sensores. Se observa que los datos tienen un comportamiento homogéneo por rangos de temperatura.

Al igual como fue realizado en la campaña de otoño, los datos son separados por rangos de temperatura, para evaluar el comportamiento del ozono. Se presentan las gráficas de dispersión de los datos crudos, a partir, de la información entregada por el sensor ID 99

Por medio de la separación de los datos de entrenamiento del 70% en rangos de temperatura determinados por el primer y tercer cuartil, se muestra su comportamiento en los siguientes diagramas de dispersión

Separación de datos por temperaturas



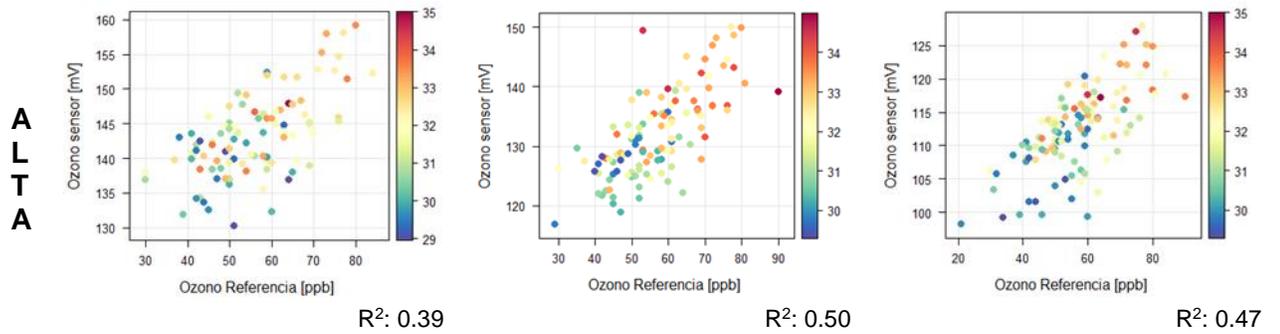


Figura 2 Anexo 16. Representación por rangos de temperatura de los sensores ID 97, 98 y 99.

Los datos crudos a temperaturas medias presentan mayor linealidad con la respuesta de métodos de medición equivalente, con coeficientes de determinación superiores a 0.6, exceptuando el sensor ID 97 que presenta un coeficiente de 0.49, siendo el más bajo.

Anexo 17. Elección del modelo de regresión lineal múltiple para campaña Las Condes temporada Otoño- Invierno.

Se analizan diferentes ecuaciones que ajusten a los datos de entrenamiento correspondientes al 70% del sensor ID 97, las cuales se encuentran expuestas en la siguiente tabla, junto con el error residual estándar (RSE), el coeficiente de determinación ajustado de cada ecuación, y el nivel de significancia de cada variable explicativa.

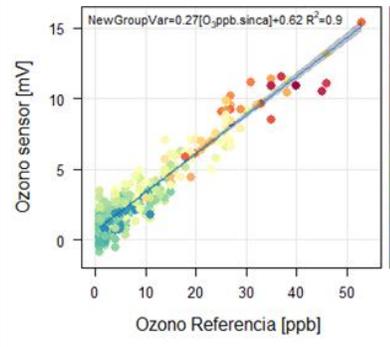
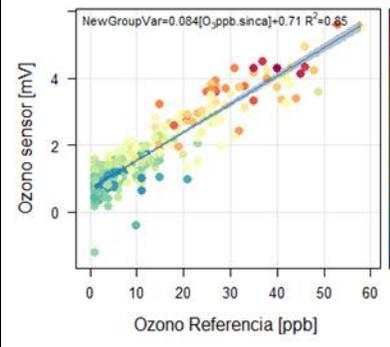
Tabla 1 Anexo 17. Representación de variadas ecuaciones de ajuste para datos de sensor ID 97.

Modelo	NO2	NO	HR	T°	Rad.	O3.mV	R2	RSE
1	-0.092 ***	-0.073 ***	-0.013	0.692 ***	0.016 ***	1053.18 ***	0.7872	5.11
2	-0.109 ***	-0.079***	-0.036 *	0.947 ***		1092.18 ***	0.7804	5.19
3	-0.040	-0.111 ***	-0.215***			1363.14 ***	0.5478	7.45
4	-4.681e-02 ***	-6.899e-02 ***	-8.772e-03		4.709e-02 ***	1.038e+03 ***	0.7503	5.53
5	-0.149 ***		-0.027	0.973 ***		1203.66***	0.7653	5.37
6		-0.117 ***	-0.010	0.895 ***		1117.82***	0.7603	5.42
7	-0.142 ***			1.002 ***		1241.42***	0.7647	5.37
Log. 5	-0.019***		-0.010***	0.091***		97.856***	0.6073	0.769

*Ecuación seleccionada para la modelación de datos de sensores.

Seleccionada la ecuación de ajuste, representada como “modelo 5” por la tabla 1, se estudia el cumplimiento de los supuestos que condiciona el uso del modelo de regresión lineal múltiple para el set completo de datos sin separación por rangos de temperatura.

Tabla 2 Anexo 17. Evaluación del modelo de RLM para set completo de datos ID 97.

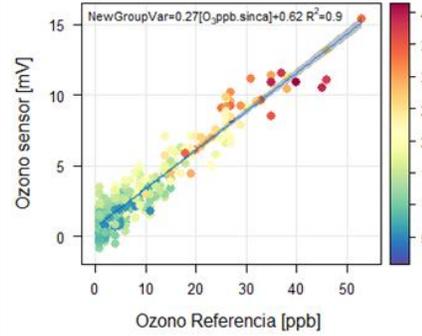
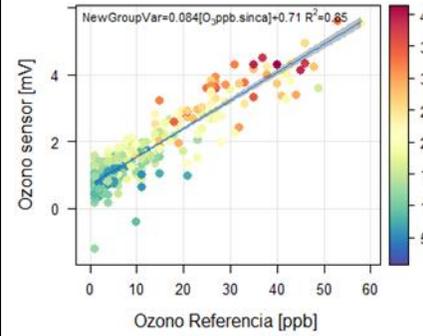
Modelo 5	lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,		lm(LO3 ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,	
R ² ajustado	0.8449		0.6753	
RSE	5.367		0.6993	
p-Valor	2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI	
BoxCox	SI		NO	
Normalidad	W: 0.9911	p-valor: 0.01283	W: 0.98355	p-valor: 6.294E-5
Homocedasticidad	BP: 31.405	p-valor: 2.531e-06	BP: 36.807	p-valor: 1.974E-7
Independencia	DW: 0.76035	p-valor: 2.2e-16	DW: 0.7348	p-valor: 2.2E-16
Multicolinealidad	O3: 1.404635	T°: 1.605553	O3:1.42448	T°: 1.7067
	HR: 1.706163	NO2: 1.241343	HR: 1.857734	NO2: 1.25887
				

- Se obtuvieron datos modelados negativos por lo que no fue posible aplicar la transformación de BoxCox.

A partir de la Tabla 2 Anexo 17, se tiene que la ecuación de ajuste “modelo 5” para el set completo de datos no cumple con el supuesto de normalidad y variación constante de los residuos (homocedasticidad). De la misma forma, se aplica el modelo 5 con una transformación logarítmica para evaluar mejoras en la modelación de los datos, lo cual entrega valores que no cumplen con los supuestos de normalidad y homocedasticidad.

Se realiza un análisis similar de los datos del sensor ID 97, pero separando estos por rangos de temperatura baja, media y alta.

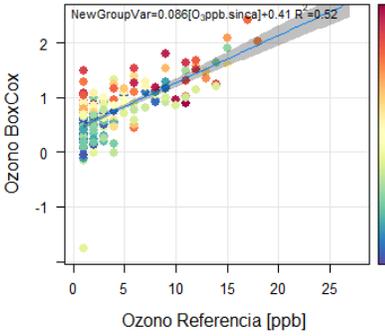
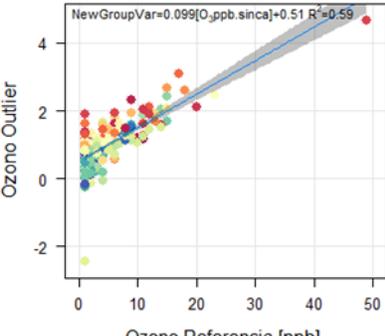
Tabla 3 Anexo 17. Evaluación del modelo de RLM para rangos bajos de temperatura para de datos ID 97.

Temperatura Baja				
Modelo 5	lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,		lm(LO3 ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,	
R ² ajustado	0.6627		0.6848	
RSE	0.5383		0.5104	
p-Valor	2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI	
BoxCox	SI		NO	
Normalidad	W: 0.9912	p-valor: 0.1548	W: 0.9797	p-valor: 0.1076
Homocedasticidad	BP: 18.439	p-valor: 0.001012	BP: 17.594	p-valor: 0.001481
Independencia	DW: 1.1749	p-valor: 7.766e-6	DW: 1.1507	p-valor: 3.142e-6
Multicolinealidad	O3: 1.2707	T°: 1.17073	O3:1.228838	T°: 1.170766
	HR: 1.471175	NO2: 1.357022	HR: 1.441702	NO2: 1.37206
				

- Se obtuvieron datos modelados negativos por lo que no fue posible aplicar la transformación de BoxCox.

Tabla 4 Anexo 17. Evaluación del modelo de RLM para rangos medios de temperatura para de datos ID 97.

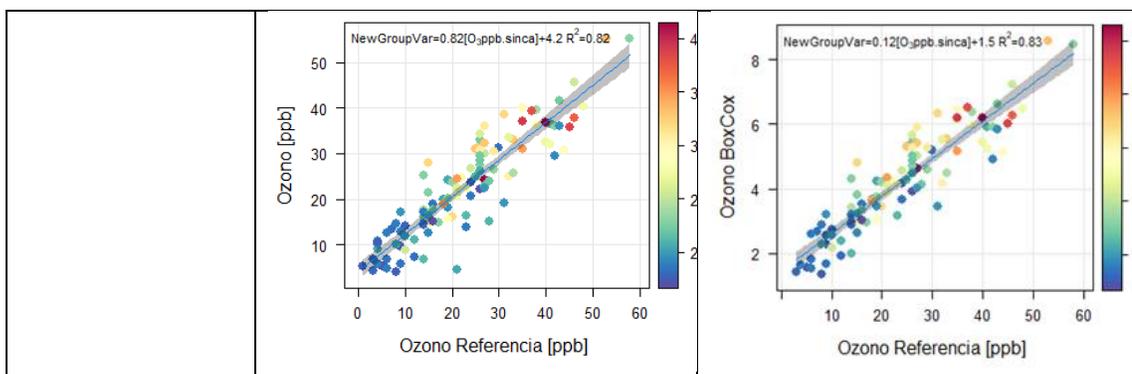
Temperatura Medias		
Modelo 5	lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,	lm(LO3 ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,
R ² ajustado	0.4039	0.4809
RSE	0.5477	0.6791
p-Valor	2.2e-16	2.2e-16
Outlier	SI	SI

BoxCox	SI		NO	
Normalidad	W: 0.98629	p-valor: 0.03043	W: 0.98803	p-valor: 0.05486
Homocedasticidad	BP: 36.12	p-valor: 2.734e-7	BP: 33.027	p-valor: 1.179e-6
Independencia	DW: 0.97145	p-valor: 3.065e-15	DW: 0.9492	p-valor: 4.513e-16
Multicolinealidad	O3: 1.16711	T°: 1.18658	O3:1.180932	T°: 1.20543
	HR: 1.264566	NO2: 1.34338	HR: 1.25466	NO2: 1.35078
				

- Se obtuvieron datos modelados negativos por lo que no fue posible aplicar la transformación de BoxCox.

Tabla 5 Anexo 17. Evaluación del modelo de RLM para rangos altos de temperatura para de datos ID 97.

Temperatura Altas				
Modelo 5	lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,		lm(LO3 ~ Ozono.mV + HR.sinca + NO2ppb.sinca + Temp.sensor,	
R ² ajustado	0.8096		0.8171	
RSE	5.493		0.7307	
p-Valor	2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	NO		SI	
BoxCox	NO		SI	
Normalidad	W: 0.97747	p-valor: 0.05515	W: 0.99375	p-valor: 0.9213
Homocedasticidad	BP: 63.207	p-valor: 0.1764	BP: 20.521	p-valor: 0.0003939
Independencia	DW: 0.98029	p-valor: 1.838e-8	DW: 1.0558	p-valor: 5.024e-7
Multicolinealidad	O3: 1.086182	T°: 1.402302	O3:1.0625	T°: 1.34255
	HR: 1.526675	NO2: 1.14655	HR: 1.464414	NO2: 1.14594



De la misma forma se analizan los datos de sensor ID 98 y 99.

Tabla 6 Anexo 17. Evaluación del modelo de RLM para rangos altos de temperatura para de datos ID 98.

Supuestos de RLM sensor ID 98						
	Temperatura Baja		Temperatura Media		Temperatura Alta	
R ² ajustado	0.7127		0.6257		0.8109	
RSE	0.5469		2.392		5.557	
p-Valor	2.2e-16		2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI		SI	
BoxCox	SI		NO		NO	
Normalidad	W: 0.98883	p-valor: 0.3764	W: 0.99557	p-valor: 0.6698	W: 0.9914 5	p-valor: 0.5961
Homocedasticidad	BP:8.349 9	p-valor: 0.07957	BP: 44.816	p-valor: 4.34e-9	BP: 26.41	p-valor: 2.615e-5
Independencia	DW: 0.90342	p-valor: 4.856e-11	DW: 1.0078	p-valor: 2.536e-16	DW: 1.1769	p-valor: 6.871e-7
Multicolinealidad	O3: 1.415712	NO2: 1.62700 1	O3: 1.23290 4	NO2: 1.31492 2	O3: 1.2348 3	NO2: 1.13738 4
	HR: 1.799048	T°: 1.15184 2	HR: 1.22465 2	T°: 1.07964 7	HR: 1.4298 4	T°: 1.37102 5

Tabla 7. Anexo 5. Evaluación del modelo de RLM para rangos altos de temperatura para de datos ID 99.

Supuestos de RLM sensor ID 99			
	Temperatura Baja	Temperatura Media	Temperatura Alta
R ² ajustado	0.7124	0.6234	0.7481
RSE	0.4955	2.713	6.448

p-Valor						
Outlier	SI		SI		NO	
BoxCox	SI		NO		NO	
Normalidad	W: 0.98992	p-valor: 0.4668	W: 0.99179	p-valor: 0.1438	W: 0.99235	p-valor: 0.6745
Homocedasticidad	BP: 36.826	p-valor: 0.4536	BP: 73.227	p-valor: 4.723e-15	BP: 17.663	p-valor: 0.001436
Independencia	DW: 1.1127	p-valor: 7.646e-8	DW: 0.90453	p-valor: 2.2e-16	DW: 1.2177	p-valor: 1.949e-6
Multicolinealidad	O3: 1.8234	NO2: 2.3307	O3: 1.45523	NO2: 1.76321	O3: 1.1828	NO2: 1.26235
	HR: 1.4391	T°: 1.06204	HR: 1.30471	T°: 1.14495	HR: 1.5978	T°: 1.39148

Anexo 18. Elección del modelo de regresión lineal múltiple para campaña Las Condes temporada Verano.

Se analizan diferentes ecuaciones que ajusten a los datos de entrenamiento correspondientes al 70% del sensor ID 99, las cuales se encuentran expuestas en la siguiente tabla, junto con el error residual estándar (RSE), el coeficiente de determinación ajustado de cada ecuación, y el nivel de significancia de cada variable explicativa.

El modelo se realiza con las variables explicativas que presentan mayor coeficiente de Spearman con la variable respuesta. Se adiciona además la variable de NO₂, que a pesar de su baja correlación con la variable respuesta, es el compuesto químico que explica la formación de ozono en la atmosfera.

Se generaron los modelos a probar, los cuales corresponden a un modelo lineal simple, y a un modelo de transformación logarítmica para la variable respuesta. Se observa una relación lineal entre las concentraciones generadas por ambos modelos con respecto a la concentración referencial de ozono, pero al evaluar los supuestos que deben cumplir

dichos modelos, no se evidencia un buen funcionamiento de ellos para describir la concentración de ozono.

Tabla 1 Anexo 18. Ecuaciones de ajuste para el modelo de regresión lineal múltiple, sin separación por temperaturas.

Modelo	lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca		lm(LO3 ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca, data=train_set.verano)	
R ² ajustado	0.9161		0.8161	
p-Valor	2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI	
BoxCox	SI		SI	
Normalidad	W:0.99629	p-valor: 0.4234	W: 0.972	p-valor: 2.594E-7
Homocedasticidad	BP: 48.78	p-valor: 6.484E-10	BP: 89.55	p-valor: 2.2E-16
Independencia	DW: 0.62808	p-valor: 2.2e-16	DW: 0.55146	p-valor: 2.2e-16
Multicolinealidad	O3: 4.627733 HR:3.121463	T°: 6.19437 NO2: 1.23824	O3: 4.6154 HR: 3.14006	T°: 6.2636 NO2: 1.243333

- Variables coloreadas representan supuestos que el modelo no cumple .

Se estudia cada ecuación seleccionada, lineal simple y logarítmica, probando ambas a los rangos de temperatura baja, media y alta, seleccionados por medio del primero y tercer cuartil de los datos de entrenamiento del sensor ID 99.

Tabla 2 Anexo 18.. Ecuación de ajuste lineal a diferentes rangos de temperatura, sensor ID 99.

Modelo <- lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca)			
	Temperatura Baja T = 14.23°C	Temperatura Media 14.23°C <T< 29.29°C	Temperatura Alta T= 29.29°C
R ² ajustado	0.555	0.7889	0.7107
p-Valor	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16
Outlier	NO	SI	SI
BoxCox	NO	SI	NO

Normalidad	W: 0.98567	p-valor: 0.2901	W: 0.99518	p-valor: 0.7364	W:0.9869 2	p-valor: 0.3763
Homocedasticidad	BP: 8.2405	p-valor: 0.08316	BP: 24.264	p-valor: 7.072e-5	BP: 8.673	p-valor: 0.06931
Independencia	DW: 1.5529	p-valor: 0.008437	DW: 0.86595	p-valor: 2.2e-16	DW: 1.724	p-valor: 0.08936
Multicolinealidad	O3.mV: 1.092466	T°: 1.04475	O3.mV: 2.6043	T°: 3.3288	O3.mV: 1.7588	T°: 1.6529
	HR: 1.064301	NO2: 1.10904	HR: 2.014107	NO2: 1.3397	HR: 1.4391	NO2: 1.4876

Tabla 3 Anexo 18. Ecuación de ajuste logarítmica a diferentes rangos de temperatura sensor ID 99.

Modelo <- lm(Log (O3ppb.sinca) ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca)						
	Temperatura Baja T = 14.23°C		Temperatura Media 14.23°C <T< 29.29°C		Temperatura Alta T= 29.29°C	
R ² ajustado	0.4966		0.7894		0.6738	
p-Valor	8.818e-16		2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	NO		SI		SI	
BoxCox	NO		SI		SI	
Normalidad	W: 0.98286	p-valor: 0.1793	W:0.98715	p-valor: 0.06704	W: 0.98644	p-valor: 0.3597
Homocedasticidad	BP: 2.7292	p-valor: 0.6041	BP: 3.9962	p-valor: 0.4065	BP: 10.554	p-valor: 0.03206
Independencia	DW: 1.3641	p-valor: 0.0002771	DW: 0.90533	p-valor: 1.57e-15	DW: 1.7533	p-valor: 0.1259
Multicolinealidad	O3.mV: 1.0924	T°: 1.0447	O3.mV: 2.66745	T°: 3.24689	O3.mV: 1.83841	T°: 1.662557
	HR: 1.0643	NO2: 1.109049	HR: 1.92696	NO2: 1.4054	HR: 1.458336	NO2: 1.561252

Se selecciona el **modelo logarítmico** con separación de datos por rangos de temperatura, dado que cumplen en gran medida los supuestos interpuestos por el modelo.

El mismo análisis es realizado para los datos del **sensor ID 98**, probando diferentes ecuaciones de ajuste y separando por rangos de temperatura, estudio mostrado en las siguientes tablas.

Tabla 4 Anexo 18.. Ecuación de ajuste lineal y logarítmica, sin separación de datos por rangos de temperatura del sensor ID 98.

Modelo	lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca		lm(LO3 ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca,data=train_set.verano)	
R ² ajustado	0.9284		0.9215	
p-Valor	2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI	
BoxCox	SI		SI	
Normalidad	W:0.99763	p-valor: 0.807	W: 0.99276	p-valor: 0.04339
Homocedasticidad	BP: 24.52	p-valor: 6.283e-5	BP: 17.226	p-valor: 0.001747
Independencia	DW: 0.64436	p-valor: 2.2e-16	DW: 0.67625	p-valor: 2.2e-16
Multicolinealidad	O3: 5.11546 HR: 3.152176	T°: 7.103819 NO2: 1.14046	O3: 4.937187 HR: 3.119316	T°: 6.947251 NO2: 1.15098

Tabla 5 Anexo 18. Ecuación de ajuste lineal a diferentes rangos de temperatura, sensor ID 98.

Modelo <- lm(O3ppb.sinca ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca)			
	Temperatura Baja T = 13.981°C	Temperatura Media 13.981°C <T< 29.637°C	Temperatura Alta T= 29.637°C
R ² ajustado	0.2752	0.835	0.5535
p-Valor	2.005e-7	2.2e-16	2.2e-16
Outlier	SI	SI	SI
BoxCox	SI	SI	NO

Normalidad	W: 0.9874	p-valor: 0.422	W: 0.99616	p-valor: 0.8705	W: 0.0069 4	p-valor: 0.997
Homocedasticidad	BP: 10.721	p-valor: 0.02988	BP: 24.747	p-valor: 5.67e-5	BP: 6.3205	p-valor: 0.1765
Independencia	DW: 1.2293	p-valor: 2.09e-5	DW: 0.8188	p-valor: 2.2e-16	DW: 1.3768	p-valor: 0.00031 4
Multicolinealidad	O3.mV: 1.14255 7	T°: 1.14742 7	O3.mV: 2.95643	T°: 4.13719	O3.mV: 1.7939 6	T°: 1.58201 2
	HR: 1.07230 6	NO2: 1.06284 5	HR: 2.30214 4	NO2: 1.20150 4	HR: 1.4803 4	NO2: 1.43950 5

Tabla 6 Anexo 18.. Ecuación de ajuste logarítmica a diferentes rangos de temperatura, sensor ID 99.

Modelo <- lm(Log (O3ppb.sinca) ~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + NO2ppb.sinca)						
	Temperatura Baja T = 13.981°C		Temperatura Media 13.981°C <T< 29.637°C		Temperatura Alta T= 29.637°C	
R ² ajustado	0.3127		0.7965		0.5986	
p-Valor	1.065e-8		2.2e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI		SI	
BoxCox	SI		SI		NO	
Normalidad	W: 0.98808	p-valor: 0.4567	W:0.9909 8	p-valor: 0.2317	W: 0.98685	p-valor: 0.3588
Homocedasticidad	BP: 11.064	p-valor: 0.0258 6	BP: 7.8672	p-valor: 0.0965 7	BP: 9.0164	p-valor: 0.06069
Independencia	DW: 1.1557	p-valor: 2.732e- 16	DW: 0.86498	p-valor: 2.2e-16	DW: 1.4577	p-valor: 0.00180 2
Multicolinealidad	O3.mV: 1.19223 3	T°: 1.1734	O3.mV: 2.8732	T°: 3.9423 4	O3.mV: 1.80827 4	T°: 1.53651 4
	HR: 1.07941	NO2: 1.0780 6	HR: 2.1964	NO2: 1.1823 9	HR: 1.51159	NO2: 1.45957 2

Se selecciona el **modelo logarítmico** con separación de datos por rangos de temperatura, dado que cumplen en gran medida los supuestos interpuestos por el modelo.

Debido a estudios anteriores de sensores 99 y 98, la ecuación de ajuste que cumple mayormente con los supuestos interpuestos por el modelo es la ecuación logarítmica, esta vez se evaluará inmediatamente por rangos de temperatura, obteniéndose lo siguiente.

Tabla 7 Anexo 18. Ecuación de ajuste logarítmica a diferentes rangos de temperatura, sensor ID 97.

Modelo $\ln(\text{Log}(\text{O3ppb.sinca}) \sim \text{Ozono.mV} + \text{HR.sinca} + \text{Temp.sensor} + \text{NO2ppb.sinca})$						
	Temperatura Baja T = 13.981°C		Temperatura Media 13.981°C <T< 29.637°C		Temperatura Alta T= 29.637°C	
R ² ajustado	0.3449		0.7846		0.5571	
p-Valor	1.36e-8		2.2e-16		1.518e-15	
Outlier	NO		SI		SI	
BoxCox	NO		SI		NO	
Normalidad	W: 0.98735	p-valor: 0.4995	W:0.9883 2	p-valor: 0.1664	W: 0.9911 6	p-valor: 0.8017
Homocedasticidad	BP: 3.8866	p-valor: 0.4216	BP: 27.67	p-valor: 1.455e-5	BP: 7.0342	p-valor: 0.1341
Independencia	DW: 1.2837	p-valor: 0.000102 9	DW: 0.88796	p-valor: 4.807e- 14	DW: 1.1872	p-valor: 1.246e- 5
Multicolinealidad	O3.mV: 1.03584 6	T°: 1.036142	O3.mV: 2.13562	T°: 3.01769 5	O3.mV: 1.4833 1	T°: 1.3773
	HR: 1.07343 7	NO2: 1.005306	HR: 2.119324	NO2: 1.29177 5	HR: 1.8875 5	NO2: 2.1244

- Variables coloreadas representan supuestos que el modelo no cumple para cierto rango de temperatura

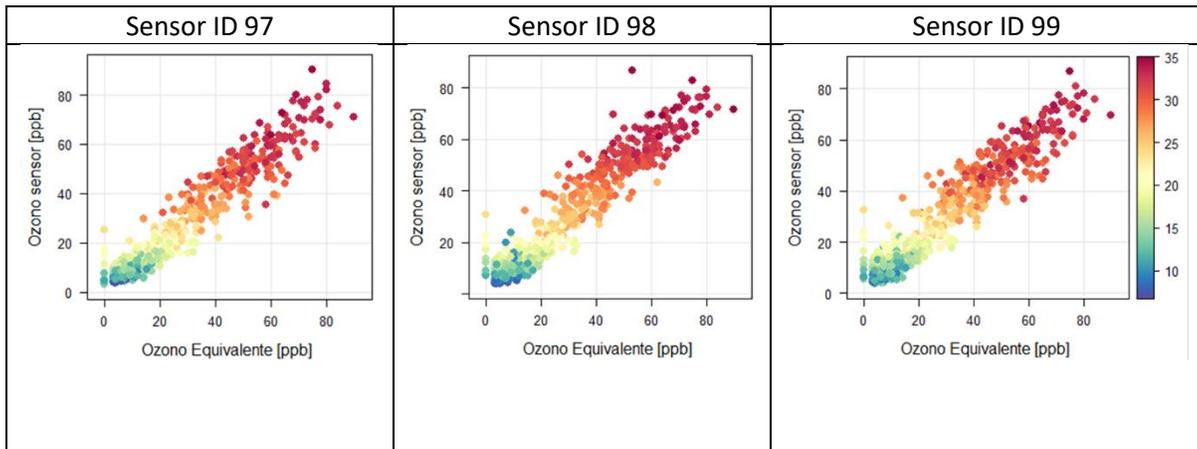


Figura 1 Anexo 18. Correlación entre datos modelados para sensores ID 97, 98, Y 99, respecto de concentraciones equivalentes.

Anexo 19 . Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de otoño en Las Condes.

Se presentan los coeficientes que acompañan a los predictores de la ecuación de regresión múltiple seleccionada. Adicionalmente se incluyen los valores de la transformación de Box-Cox para normalizar los datos y que cumplan los supuestos interpuesto por el modelo.

Tabla 1 Anexo 19. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de otoño en Las Condes.

Ec	$O_3 [ppb] = \beta_0 + \beta_1 * O_3 \text{ mV} + \beta_2 * NO_2 [ppb] + \beta_3 * HR + \beta_4 * T^{\circ}_{\text{sensor}}$							
ID	T° Rangos	β_1	β_2	β_3	β_4	β_0	Lambda*	R ² adj.
97	BAJA	25.3	-9.00e-2***	-2.90e-2***	0.177 ***	0.899	0.0606	0.663
	MEDIA	1.89e2***	-1.20e-2***	-3.00e-3	0.115 ***	-24.1 ***	-0.222	0.404
	ALTA	2.07e3***	-8.40e-2**	6.00e-3	0.893 ***	-2.66e2 ***	-	0.809
98	BAJA	2.59e2***	-8.20e-2***	-2.50e-2***	0.101**	-23.2***	0.141	0.713
	MEDIA	1.10e3***	-1.75e-1***	-1.60e-2	0.571***	-1.12e2***	-	0.626

	ALTA	2.42e3***	-0.299**	-7.20e-2	2.80e-2	-235***	-	0.811
99	BAJA	2.75e2***	-4.90e-2***	-2.70e-2***	0.112***	-21.7***	0.0606	0.712
	MEDIA	1.35e3***	-4.40e-2**	-1.40e-2	0.713***	-1.23e2***	-	0.623
	ALTA	2.09e3***	-1.80e-2	0.124*	0.674***	-195***	-	0.748

Anexo 20. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de verano en Las Condes.

Se presentan los coeficientes que acompañan a los predictores de la ecuación de regresión múltiple seleccionada. Adicionalmente se incluyen los valores de la transformación de Box-Cox para normalizar los datos y que cumplan los supuestos interpuesto por el modelo.

Tabla 1 Anexo 20. Coeficientes y valores que componen el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado para la campaña de verano en Las Condes.

Ec	$\text{Log}(\text{O}_3 \text{ [ppb]}) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \text{O}_3 \text{ mV} + \beta_2 \cdot \text{NO}_2 \text{ [ppb]} + \beta_3 \cdot \text{HR} + \beta_4 \cdot \text{T}^\circ_{\text{sensor}}$							
ID	T° Rangos	β_1	β_2	β_3	β_4	β_0	Lambda*	R ² adj.
97	BAJA	0.0990***	-2.00e-3	-1.70e-2***	4.40e-2*	-9.95***	-	0.345
	MEDIA	0.0810***	3.50e-2**	-3.30e-2***	0.177***	-8.99***	2	0.785
	ALTA	0.0270***	2.00e-2***	-1.00e-2**	3.10e-2*	-0.764	-	0.557
98	BAJA	0.0990***	-1.00e-2	-1.10e-2**	2.60e-2	-9.02***	1.11	0.313
	MEDIA	0.0700***	-2.30e-2*	-1.40e-2*	0.178***	-6.79***	2	0.796
	ALTA	0.0170	5.00e-3	-1.00e-3	3.30e-2	0.746	-	0.599
99	BAJA	0.177***	-7.00e-3	-1.30e-2***	3.80e-2*	-13.7***	-	0.497
	MEDIA	0.322***	1.70e-2	-8.30e-2***	0.690***	-28.1***	0.788	0.789
	ALTA	0.111***	7.20e-2***	-6.00e-3	5.30e-2	-7.07***	2	0.674

*Lambda para realizar la conversión de los datos realizada por la transformación Box Cox

Nivel de significancia (p-valor < 0.05): "****" 0.001; "****" 0.01; "****" 0.05; "." 0.1; " " 1.

Anexo 21. Cumplimiento de supuestos interpuestos por el modelo de regresión lineal múltiple para la campaña de otoño-invierno y verano en Las Condes.

Tabla 1 Anexo 21. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM Campaña otoño-invierno.

Sensor	ID 97			ID 98			ID 99		
	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta
Normalidad	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Homocedasticidad	X	X	✓	✓	X	X	✓	X	X
Independencia	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Multicolinealidad	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

La homocedasticidad (varianza constante de los residuos), es el principal supuesto que el modelo lineal seleccionado no cumple, siendo violado para los sensores ID 97 y 98 a temperaturas bajas y medias, mientras que para sensor ID 99 a temperaturas medias y altas. Lo anterior puede tener variadas causas como valores atípico que no hayan sido eliminados en el tratamiento de datos, que los datos transformados no cumplan con los supuestos de Gauss de normalidad de residuos, como ID 97 a temperaturas medias, la posible omisión de variables explicativas en el modelo lineal, entre otras. Todas estas causas podrían generar que los datos sigan una tendencia diferente a la propuesta con el modelo de regresión lineal, implicando que este pierda eficiencia y fiabilidad (J. F. López, n.d.; Zapata, n.d.).

Tabla 2 Anexo 21. Evaluación de supuestos interpuestos por modelo de RLM Campaña verano.

Sensor	ID 97			ID 98			ID 99		
	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta	Baja	Media	Alta
Normalidad	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Homocedasticidad	✓	X	✓	X	X	✓	X	✓	✓
Independencia	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Multicolinealidad	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓	✓	✓

El supuesto de normalidad de los residuos se cumple para todos los sensores en todos los rangos de temperatura, en tanto el supuesto de homocedasticidad de los residuos es

violado por el sensor ID 97 a temperaturas medias, por el sensor ID 98 a temperaturas bajas y medias, mientras que para sensor ID 99 es violado a temperaturas bajas. El no cumplimiento de este supuesto puede deberse a que el modelo lineal seleccionado no logra ajustarse correctamente a los datos para los diferentes rangos de temperatura, además de la posible presencia de datos atípicos no eliminados durante el tratamiento de datos, cuya presencia depende de igual forma del funcionamiento de cada sensor y de su eficiencia para detectar el contaminante de interés, en este caso el ozono.

Anexo 22. Variación temporal de datos modelados para la campaña de otoño-invierno, y verano en Las Condes (Variación semanal y promedio diario)

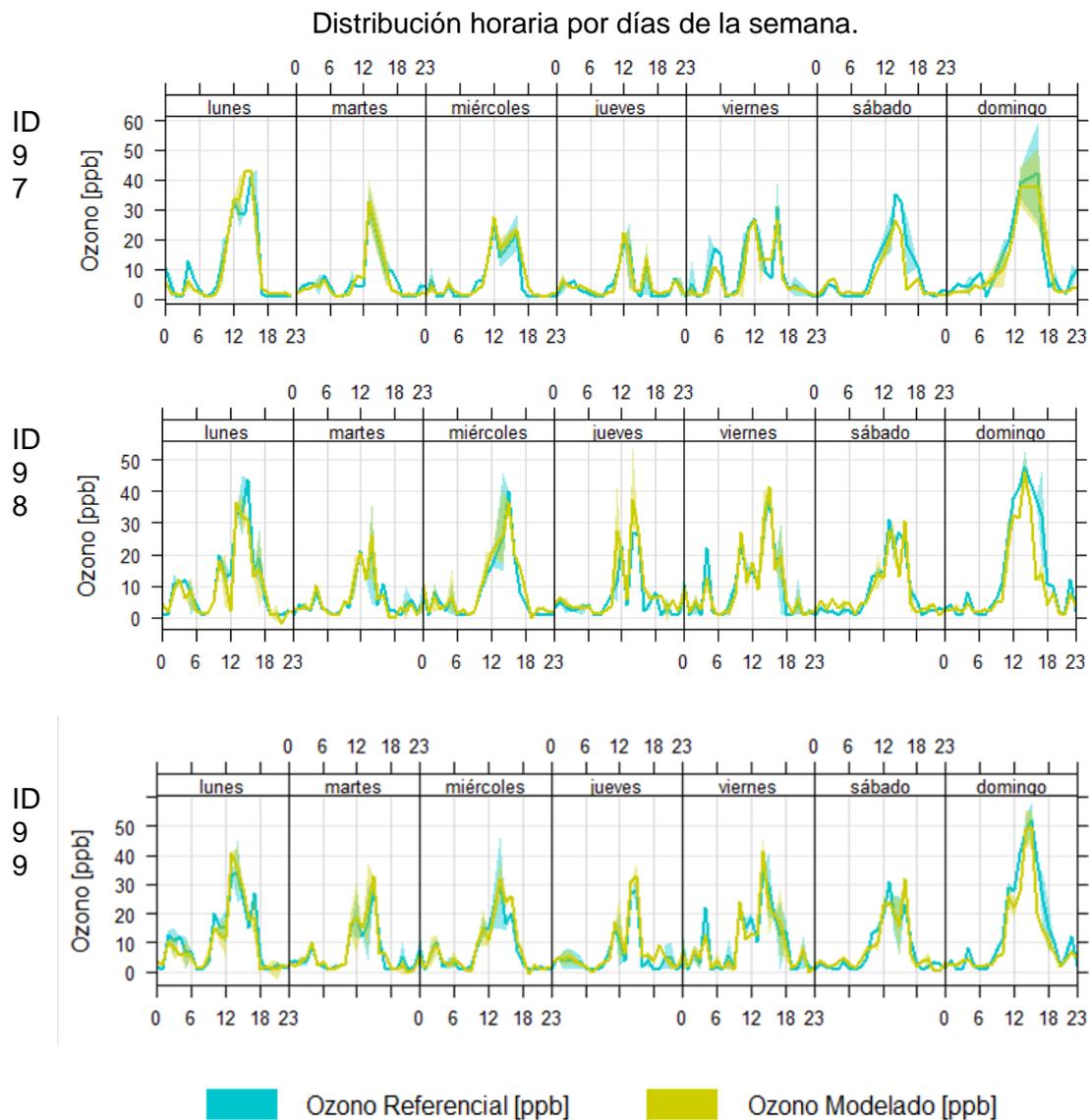


Figura 1 Anexo 22. Variación temporal de datos modelados de ozono y datos de ozono equivalentes, para la campaña de otoño-invierno.

Distribución horaria por días de la semana.

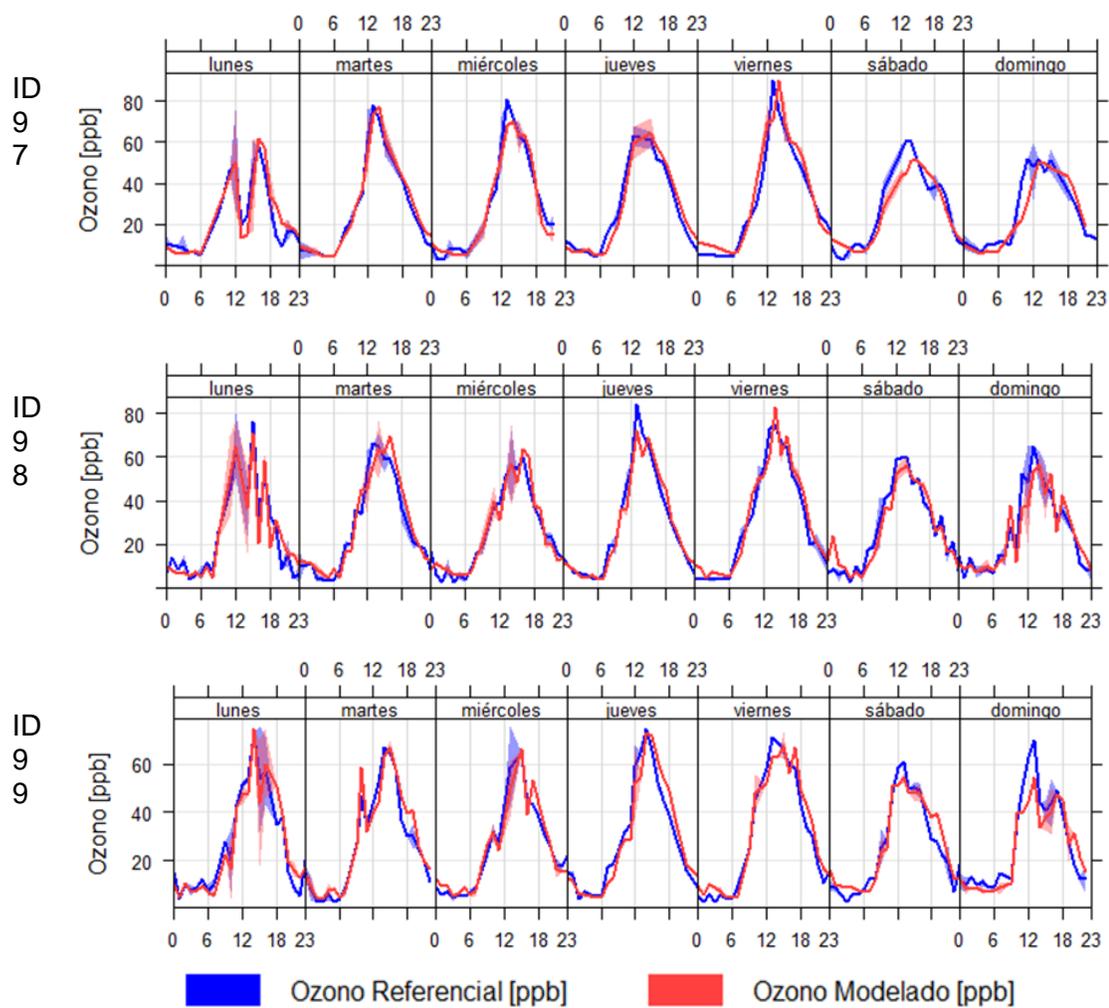


Figura 2 Anexo 22. Variación temporal de datos modelados de ozono y datos de ozono equivalentes, para la campaña de verano.

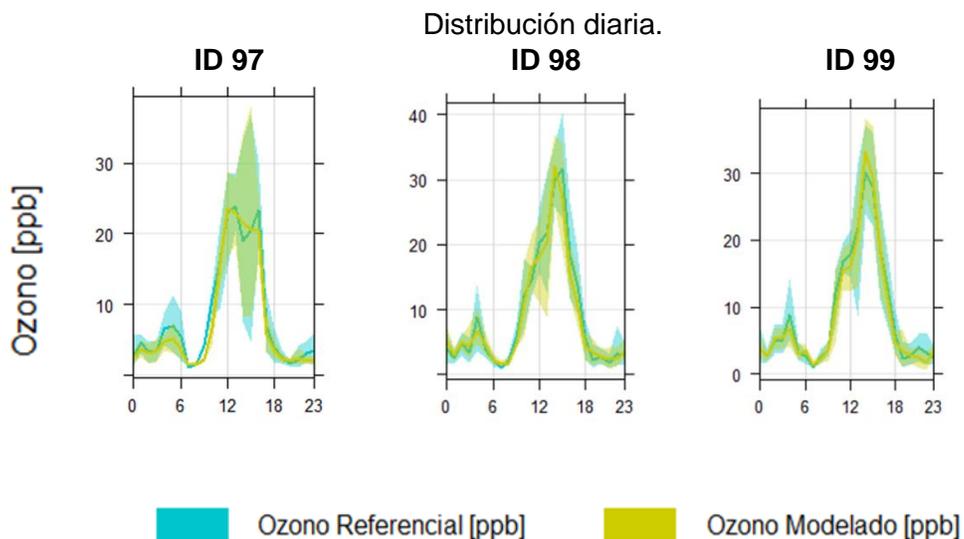


Figura 3 Anexo 22. Variación diaria de datos modelados de ozono y datos de ozono equivalentes, para campaña otoño-invierno.

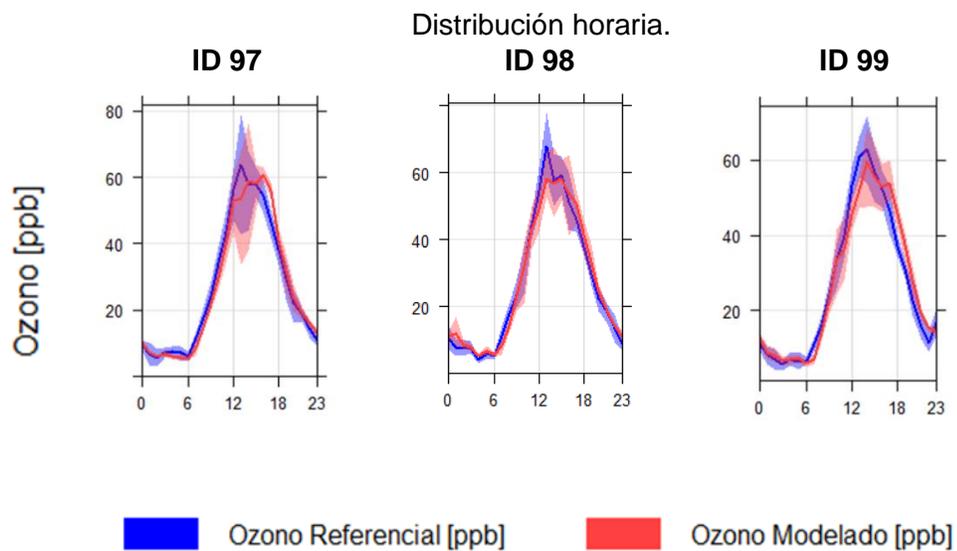


Figura 4 Anexo 22. Variación diaria de datos modelados de ozono y datos de ozono equivalentes, para campaña verano.

Anexo 23. Variación temporal de las señales crudas para sensor ID 99 e ID 97, para estaciones Los Maitenes y Valle Alegre respectivamente.

Se presenta la variación temporal para el rango completo de monitoreo en la localidad de Los Maitenes y Valle Alegre, donde se muestran las concentraciones de ozono obtenidas por la estación equivalente, los datos de temperatura y humedad relativa determinadas por la estación meteorológica principal, y las señales en mV entregadas por los sensores de bajo costo.

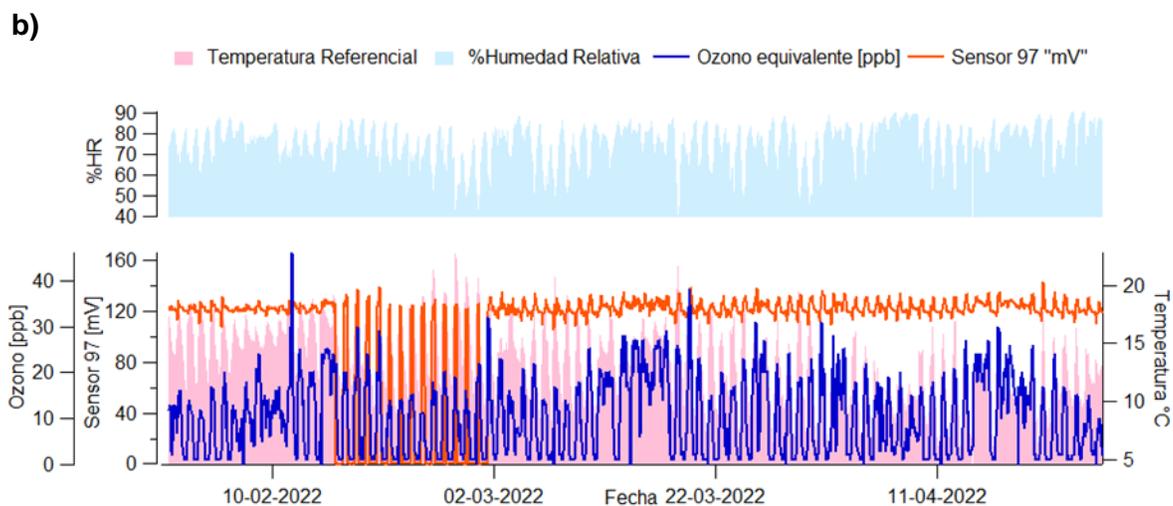
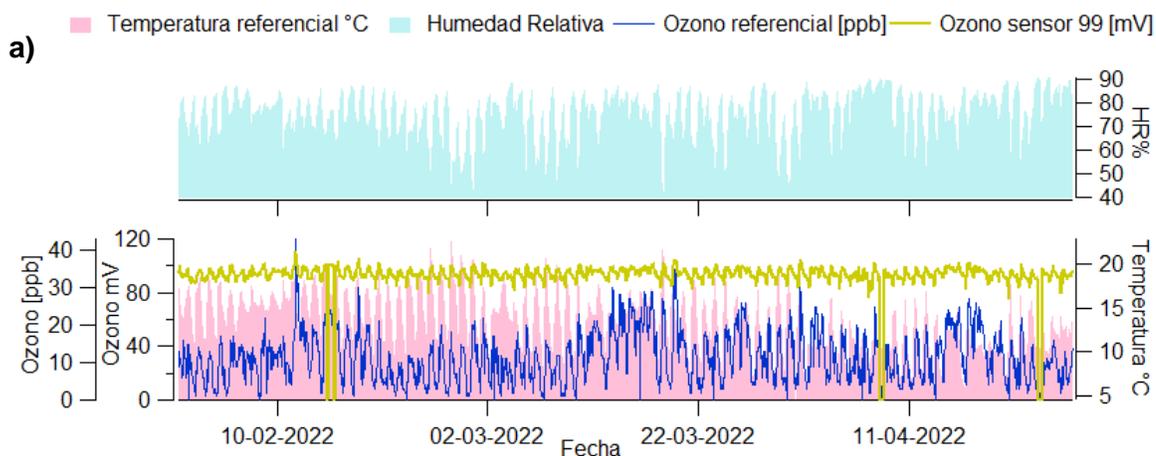


Figura 1 Anexo 23. Variación temporal completa de temperatura, ozono equivalente y humedad relativa. a) Los Maitenes b) Valle Alegre.

Anexo 24. Parámetros estadísticos para evaluar el cumplimiento de supuestos interpuestos por el modelo de regresión lineal múltiple seleccionado en cada localidad.

Se presentan los coeficientes de los parámetros estadísticos obtenidos para evaluar la eficiencia del modelo de ecuación lineal múltiple aplicado a los datos obtenidos de la campaña de monitoreo en Los Maitenes en la época de verano. Son coloreados aquellos supuestos que no son cumplidos por el modelo.

Tabla 1 Anexo 24. Evaluación de supuestos interpuestos por el modelo re RLM para la localidad de Los Maitenes, campaña de verano.

Supuestos de RLM sensor ID 98						
	Temperatura Baja		Temperatura Media		Temperatura Alta	
R ² ajustado	0.607		0.595		0.463	
RSE	0.518		0.709		0.668	
p-Valor	2.20e-16		2.20e-16		2.20e-16	
Outlier	SI		SI		SI	
BoxCox	SI		SI		SI	
Normalidad	W: 0.995	p-valor: 0.496	W: 0.996	p-valor: 0.187	W: 0.992	p-valor: 0.116
Homocedasticidad	BP:16.649	p-valor: 0.00226	BP: 42.7	p-valor: 1.175e-18	BP: 18.6	p-valor: 0.000949
Independencia	DW: 1.3711	p-valor: 1.39e-8	DW: 0.929	p-valor: 2.20e-6	DW: 0.959	p-valor: 2.20e-16
Multicolinealidad	O3: 1.41	SO2: 1.35	O3: 1.36	SO2: 1.342	O3: 1.14	SO2: 1.13
	HR: 1.07	T°: 1.22	HR: 1.21	T°: 1.18	HR: 1.64	T°: 1.68

Tabla 2 Anexo 24. Evaluación de supuestos interpuestos por el modelo re RLM para la localidad de Valle Alegre, campaña de verano.

Modelo <- lm(O3ppb.sinca)~ Ozono.mV + HR.sinca + Temp.sensor + SO2ppb.sinca)						
	Temperatura Baja T = 11.219°C		Temperatura Media 11.219°C <T< 15.885°C		Temperatura Alta T= 15.885°C	
R ² ajustado	0.3529		0.2959		0.3121	
p-Valor	2.20e-16		2.20e-16		2.2e-16	
Outlier	SI		SI		SI	
BoxCox	SI		SI		SI	
Normalidad	W: 0.9817	p-valor: 4.39e-4	W:0.9850	p-valor: 2.667e-6	W: 0.99292	p-valor: 0.1292
Homocedasticidad	BP: 23.3	p-valor: 1.09e-4	BP: 23.716	p-valor: 9.107e-5	BP: 24.121	p-valor: 7.55e-5
Independencia	DW: 0.608	p-valor: 2.20e-16	DW: 0.37497	p-valor: 2.2e-16	DW: 0.57214	p-valor: 2.20e-16
Multicolinealidad	O3.mV: 1.024	T°: 1.108	O3.mV: 1.02367	T°: 1.11649	O3.mV: 1.038761	T°: 1.7887
	HR: 1.102	SO2: 1.135	HR: 1.10753	SO2: 1.10178	HR: 1.8434	SO2: 1.10421

Anexo 25. Correlación de datos entre sensor ID 97 y 99, campaña Valle Alegre y Los Maitenes.

Se evalúa la correlación entre los sensores dispuestos en Los Maitenes y Valle Alegre, para aplicación de ecuación de RLM, con predictores equivalentes.

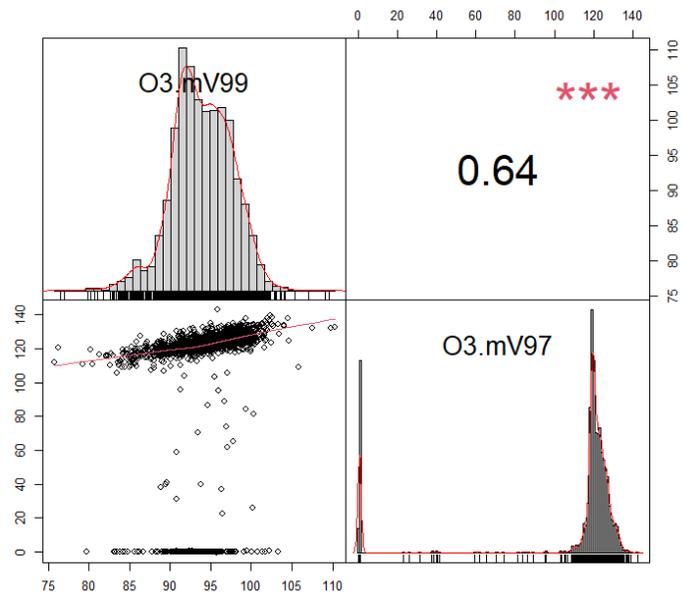


Figura 1 Anexo 25. Correlación de Spearman entre sensores ubicados en Los Maitenes y Valle alegre.

Tabla 1 Anexo 25. Coeficientes de correlación de Spearman entre sensores ubicados en Los Maitenes y Valle Alegre.

Ozono Sensor Id 99	Ozono Sensor ID 97
Coef. Correlación	0.6355909
p-valor	2.20e-16