

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DQIAyQF
LABORATORIO DE QUÍMICA

**Sensor de Ozono troposférico basado en
tecnología *Low Cost*: construcción,
calibración y uso**

Estudiante: Shlamovitz, Iván

Dirección: Bikiel, Damián

10 de julio, 2019

ivanshla@gmail.com

”Pay no attention to Caesar.

Caesar doesn’t have the slightest
idea what’s *really* going on.”

El libro de Bokonon, Cuna de

Gato, Kurt Vonnegut

Objetivos

- Diseñar un nodo sensor para medición de ozono troposférico.
- Armar un nodo prototipo, incluyendo el ensamblado, y programación.
- Adquirir datos y desarrollar de herramientas para analizarlos.
- Caracterizar los sensores empleados y hacer una evaluación frente al monitor espectrofotométrico de ozono del INQUIMAE.
- Analizar las propiedades de cada sensor y del sistema en su conjunto. Evaluar potencial de uso para mediciones de calidad de aire en condiciones naturales y/o artificiales.

Introducción

El ozono troposférico es un gas contaminante de corta vida media hallado a nivel de traza en la atmósfera originado tanto en menor medida por transporte de la estratosfera¹ como producido fotoquímicamente *in situ* a partir de radiación solar y gases precursores entre los que se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (*VOC*), metano (CH_4) y el monóxido de carbono (CO).^{2,3} Estos compuestos precursores surgen naturalmente producto de incendios forestales,

emisión biogénica de hidrocarburos, tormentas eléctricas (NO_x) y fuentes naturales de los suelos. Sin embargo en los últimos siglos las fuentes antropogénicas han comenzado ha cobrar una mayor relevancia a partir de las emisiones de quema de combustibles fósiles y cultivos.

Los modelos actuales de transporte químico y clima global varían en las estimaciones acerca de la cantidad de ozono troposférico originado de la estratosfera o de origen fotoquímico *in situ*,⁴ pero hay consenso en que la fuente fotoquímica es la dominante, excediendo el flujo desde la estratosfera entre 7 a 15 veces.⁵ Se estima a partir de los modelos que aproximadamente el 30 % de la carga de ozono troposférico presente es atribuible a actividades humanas. Con un tiempo de vida promedio de 23 días⁵ en la escala global, en la capa de aire límite en contacto con la tierra, el ozono se destruye más rápidamente por depósito en la superficie y a través de reacciones químicas. La heterogeneidad de fuentes, vías de consumo y tiempos de vida conllevan a una gran variabilidad en la distribución global de ozono troposférico por estación, locación y altitud.

En la superficie, el ozono es un contaminante que impacta negativamente sobre la salud humana, la vegetación natural y la producción de alimentos.² El ozono troposférico también es un gas de efecto invernadero y la principal fuente primaria del radical hidroxilo (OH^{\cdot}) en la tropósfera, radical que incide sobre los tiempos de vida de otros gases de traza afectados por reacciones de oxidación.⁶

Considerando la relevancia que tiene el estudio del ozono en la química atmosférica tanto por razones vinculadas al cambio climático como a las asociadas a salud, se vuelve una necesidad la mejora de los métodos de detección y cuantificación del ozono.

Métodos de Determinación

El primer método semi-cuantitativo para medir la concentración de ozono en el aire fue desarrollado a mediados del siglo XIX por el descubridor del ozono, Christian F. Schönbein.⁴ El método homónimo consistía en exponer al aire durante períodos de 12 horas una cinta de papel saturada en ioduro de potasio (KI) y almidón. El cambio de color del papel se contrastaba frente a una escala cromática de referencia con 10 tonos de intensidad de azul. La exactitud del método dependía de las condiciones de humedad, flujo de aire, presencia de otros oxidantes en el ambiente y exposición accidental a la luz. A pesar de las limitaciones del método, hacia el año 1860 se habían establecido más de 300 sitios de medición de ozono ambiental en todo el mundo. La razón fundamental por el interés en medir ozono de la época era la creencia de que el ozono podía reducir la transmisión de epidemias.⁷

Hacia fines del siglo XIX se desarrolló un método cuantitativo en el observatorio municipal de París. Una cantidad conocida de aire era burbujeada en una solución de concentración conocida de ioduro (I^-) y arsenita (AsO_3^{3-}). En un primer paso el I^- es oxidado por el ozono a I_2 y en un segundo paso este reacciona con la AsO_3^{3-} formando AsO_4^{3-} (arsenato) y I^- . Se obtiene la concentración de O_3 titulando AsO_3^{3-} residual.

Otro método que permite obtener concentración de ozono acumulada es la técnica de tubos de difusión pasiva. Para este método se emplea normalmente un tubo semiabierto, donde el ozono ingresa al elemento por difusión a través una cara abierta y es acumulado en el otro extremo del tubo sobre un sustrato que reacciona cuantitativamente con el ozono. El mismo consiste en un material absorbente embebido en solución de nitrito de sodio ($NaNO_2$) en glicerol 10 %. Este se oxida reduciendo al ozono y se cuantifica el nitrato formado por cromatografía iónica.⁸

El método de medición de ozono más utilizado en la actualidad es el método espectrofotométrico UV. Para el mismo se aprovecha la banda fina de absorción del ozono a 254nm, coincidente con el máximo de emisión de la lámpara de mercurio. Típicamente la muestra de aire se pasa primero por un *scrubber* de dióxido de manganeso o alambre de plata caliente que elimina catalíticamente todo el O₃ presente en la muestra. La muestra libre de ozono pasa por la celda y se mide la transmisiontancia del blanco. Luego se mide la transmitancia de la muestra sin pasar por el *scrubber* y empleando la Ley de Lambert-Beer se obtiene la concentración de O₃ en la muestra. Se presenta en la Figura 1 un esquema simplificado de un monitor espectrofotométrico de ozono.

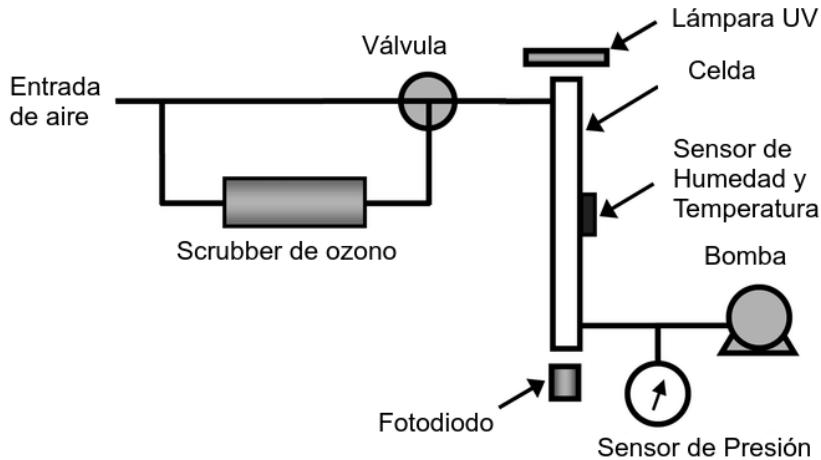


Figura 1: Diagrama esquematizado de un monitor de ozono de simple cámara espectrofotométrico UV, modificado de Andersen et al.¹⁰

El método de referencia de la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) aprovecha la quimioluminiscencia de la reacción en fase gaseosa entre etileno (C₂H₄) y ozono.⁹ A pesar de ser un método con resultados precisos, no existe equipamiento comercial para llevarlo a cabo y rara vez se utiliza. El método espectrofotométrico UV adquiere entonces carácter de Método Equivalente (Federal, FEM) para la EPA y es el más empleado por las organizaciones de protección y monitoreo

ambiental.

En los últimos años han surgido nuevas tecnologías que permitieron que se diera un cambio de paradigma en la forma de medir la concentración de contaminantes ambientales en el aire, y en particular el ozono.^{11,12}

Los primeros sensores que se desarrollaron fueron basados en óxidos metálicos semiconductores calientes (HMOS). Estos son ampliamente utilizados en la industria para el monitoreo de grandes concentraciones de ozono con tiempos de respuesta menores al minuto. Estos sensores emplean una película de óxido metálico (por ejemplo: óxido de indio) que es calentada a $\approx 200^{\circ}\text{C}$. La resistencia de la película varía con la concentración de ozono. Los sensores HMOS están limitados por una respuesta no lineal, baja precisión (resolución típica de 20 ppb)¹³ e interferencia con cambios de la humedad. Además, altos niveles de VOC afectan las mediciones, recuperándose el sensor al cabo de varias horas tras la descomposición de los VOC en la superficie caliente del sensor.

Actualmente han aparecido una nueva generación de sensores de gases amperométricos (AGS) para medir la concentración de ozono en muestras gaseosas. El sensor consiste en un electrodo de sensado (o electrodo de trabajo), un contraelectrodo separado por una fina capa de electrolito y un electrodo de referencia. En estos se mide la corriente generada por la reacción de reducción del ozono en un electrodo de trabajo fijado a un potencial constante. El gas en cuestión difunde a través de una membrana hidrofóbica permeable a ciertos gases que protege al electrodo de trabajo y se oxida o se reduce en el mismo, siendo el contraelectrodo el responsable de balancear la corriente generada. La corriente que circulará por el dispositivo dependerá de la cantidad de analito que ingrese al mismo, reaccionando el mismo con mayor rapidez que con la que ingresa. Este proceso está limitado por la difusión del gas y la relación resultante entre la corriente y la concentración del analito será lineal. Se

presenta en la Figura 2 un esquema de un sensor de gas amperométrico.

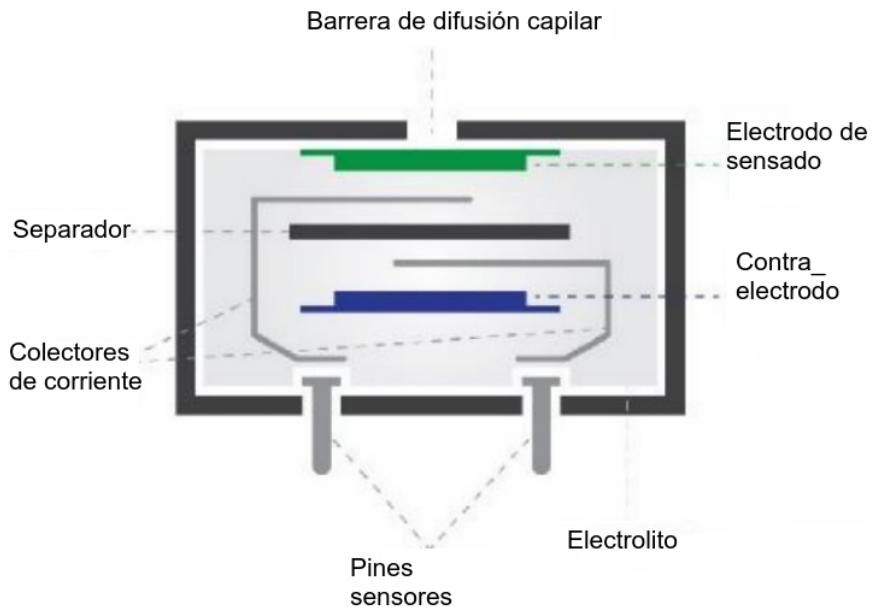


Figura 2: Esquema de un sensor de gas amperométrico.

Este tipo de sensores presentan la ventaja de ser pequeños, portables y económicos. A su vez, debido a la capacidad de regular el potencial al que se fijan se puede lograr un grado de selectividad mayor para un gas de análisis en particular que en los HMOS. El potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el de referencia es crítico a su vez para la sensibilidad del sensor, fijando el potencial termodinámico de operación. La superficie de la que está hecho el electrodo de trabajo puede optimizarse para catalizar preferiblemente la reacción del analito seleccionado. Generalmente se utilizan metales nobles para confeccionar estas superficies, en conformaciones de elevada área superficial y porosidad, aprovechando la estabilidad química frente a los analitos y al electrolito.¹⁴

Las señales obtenidas por los sensores pueden ser leídas y procesadas por micro-

controladores y/o microcomputadoras de costo muy bajo, lo cual permite que los datos sean leídos y transferidos en sitios remotos en tiempo real.¹⁵

El desarrollo de este tipo de sensores junto a los avances en tecnología de comunicación miniaturizada llevaron a que se empiecen a desarrollar vehículos de sensado de calidad de aire distintos a los empleados históricamente. El enfoque de monitoreo usando equipamiento caro, complejo y estacionario está siendo complementado por la materialización de sensores portátiles de bajo costo y fácil uso, permitiendo la obtención de datos de muy alta resolución temporal y espacial en tiempo real.¹²

Diseño e implementación de nodos sensores de O₃

En el presente trabajo se diseñó, construyó y programó un nodo capaz de monitorear la concentración de ozono en el aire mediante sensores amperométricos comerciales desarrollados por *SPEC sensors* y variables ambientales como humedad y temperatura. Se evaluó la calidad de las mediciones por colocalización frente a las obtenidas utilizando equipamiento de referencia (monitor de ozono espectrofotométrico UV) disponible en el instituto.

Para ello, fue necesario desarrollar conjuntamente un dispositivo para poder obtener los datos medidos por el monitor UV. Este equipo había perdido conectividad y por lo tanto, la información se almacenaba imprimiendo resultados cada 15 minutos en hojas de papel, con fallas recurrentes y sin contar con una interfaz informatizada que permitiera recabar información a tiempos más cortos ni con capacidad para ser transmitida en forma remota.

Se elaboraron herramientas para poder efectuar el análisis de los datos obtenidos y obtener figuras de mérito del sistema.

Se evaluó el nodo desarrollado en condiciones de elevada concentración de ozono, midiendo a la salida del ozonizador empleado por el Laboratorio de Superficies del INQUIMAE y la concentración de ozono del ambiente donde está el equipo post-uso hasta la degradación y difusión del ozono generado.

Materiales y Métodos

Los sensores empleados fueron sensores digitales desarrollados por SPEC Sensors, donde cada sensor está montado sobre una placa programable que alimenta al sensor con un potencial constante y se comunica con otros dispositivos a través de pines por vía serial. Se usaron sensores de ozono de la serie DGS-O3 110-406 y de dióxido de nitrógeno DGS-NO₂ 110-508. Estos últimos sensores para NO₂ cuentan con un filtro para O₃.

El monitor de O₃ espetrofotométrico UV empleado fue un *Ozone Analyzer ML 9812* de *Monitor Labs* que se encuentra en el laboratorio de servicios del INQUI-MAE (Figura 3). El mismo tiene una salida serial RS-232 que se empleó para lograr establecer comunicación entre el monitor y un sistema desarrollado para adquisición de datos.

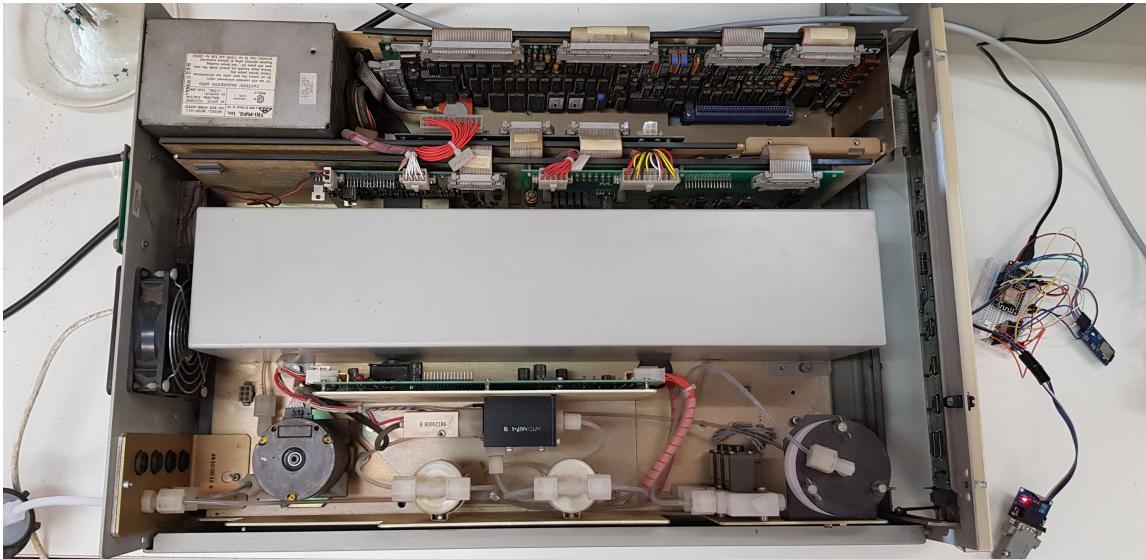


Figura 3: Monitor de ozono espectrofotométrico ML 9812.

Los datos crudos se tratan mediante un script en Python 3.0 para eliminar errores de transmisión y grabado. Los datos así filtrados se analizan empleando herramientas propias realizadas en Python y en Origin (OriginLab Inc. 2017).

Nodo sensor

De desarrolló un primer prototipo utilizando la arquitectura de un NODEMCU, microcontrolador programable de código abierto con capacidad de conexión por tecnología Wi-Fi a través de un ESP8266 incorporado.

El desarrollo fue propio y requirió el uso de un chip RTC (*Real Time Clock*) para obtener una fuente de tiempo estable en el mediano y largo plazo (DS3231). El mismo cuenta con un cristal de cuarzo con una frecuencia de resonancia conocida que provee la información a partir de la cual se mide el paso del tiempo, un sensor de temperatura para corregir las mediciones por desvíos en la frecuencia del cristal con cambios en la temperatura y una pila recargable que permite que el chip siga

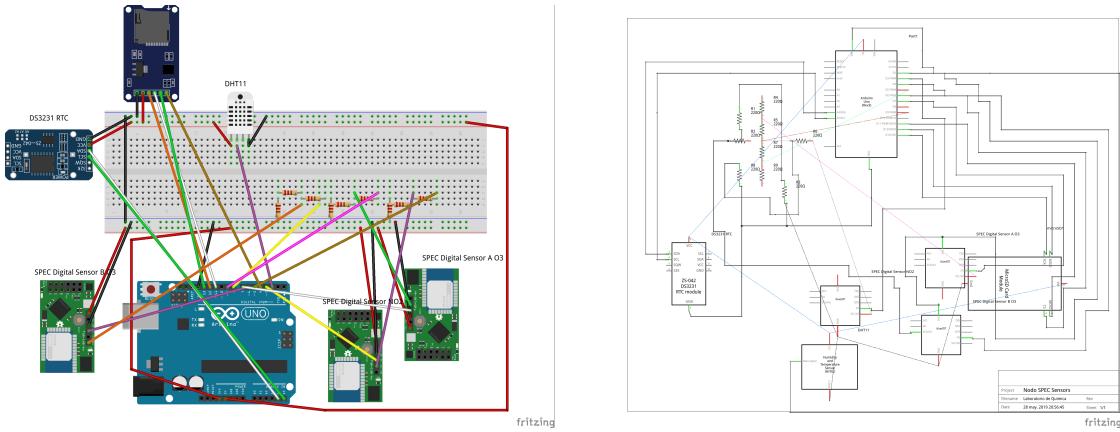
funcionando al perder la alimentación por hasta 5 años manteniendo la hora. La comunicación con el microcontrolador se da por el protocolo I^2C .

Se empleó un sensor DHT11 de humedad y temperatura. En este chip modular la temperatura se mide empleando un termistor NTC (de coeficiente de temperatura negativo). Estos termistores se suelen hacer a partir de semiconductores cerámicos. La resistencia del dispositivo es inversamente proporcional a la temperatura siguiendo una hipérbola dependiente del diseño del mismo. La humedad es sensada usando una resistencia dependiente de humedad. La misma tiene 2 electrodos que tienen entre medio un sustrato con la capacidad de intercambiar humedad con el ambiente, y cuya resistividad cambia con la misma. El chip cuenta asimismo con un circuito integrado que lee los datos emitidos por estos sensores y los transmite usando una línea de datos serial con protocolo TTL.

Inicialmente, se decidió que la información sea enviada por Wi-Fi a una base de datos establecida en un servidor alojado en una computadora personal, conectado a la misma red donde estuviera conectado el nodo. Este sistema tenía la ventaja de ser inalámbrico pero hacía necesaria la presencia de una infraestructura de red Wi-Fi montada donde estuviera el nodo. Identificada esa dificultad se derivó hacia el desarrollo de una extensión de registro de datos (*data logging*) en una memoria micro SD que pudiera formar parte del nodo. Con este fin se empleó un chip ADA254 (versión genérica) para hacer nexo entre el microcontrolador y la memoria. Se amplió el código contemplando el cambio en el desarrollo.

Este último cambio a su vez provocó la necesidad de extender la disponibilidad de pines de conexión. El microcontrolador NODEMCU fue reemplazado por un Arduino UNO. El NODEMCU trabaja con una lógica en 3.3V, compatible con los sensores SPEC. El Arduino UNO en cambio emplea una lógica interna en 5V y se debió adaptar el diseño agregando conversores de nivel y resistencias según fuera necesario.

En la Figura 4a se presenta un croquis del diseño planteado, en la Figura 4b una versión esquemática del mismo sistema.



(a) Croquis *breadboard* del sistema nodo sensor montado en torno al microcontrolador Arduino UNO.

(b) Representación esquemática del sistema nodo sensor montado en torno al microcontrolador Arduino UNO.

Figura 4: Diseño del nodo sensor, versión Arduino UNO.

La programación fue completamente desarrollado por el alumno, hecha en Processing, una versión de C modificada para programar en la arquitectura de Arduino y sus derivados. En síntesis, el programa cuenta con una rutina de inicialización y otra de trabajo.

Durante la inicialización se establece la comunicación con los sensores de gases, encendiéndolos y comandando la toma de mediciones cada 1 segundo. Se abre una carpeta nueva dentro de la memoria micro SD donde se depositarán los datos obtenidos por cada componente. Se inicializa la conexión con una computadora por monitor serial para corrección de errores (*debugging*) y para permitirle al operador, con una computadora, ver los resultados en tiempo real.

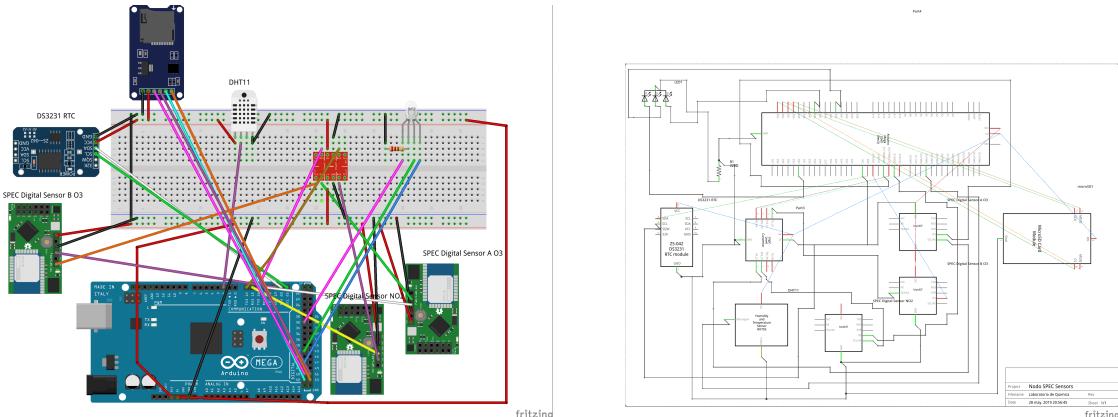
Durante la rutina de trabajo se le solicita la fecha y hora al chip RTC, y humedad y temperatura al DHT11. Luego se establece la comunicación con un primer sensor de ozono, se espera la transmisión de datos, se guarda en la memoria dinámica del MCU y se cierra la comunicación. Se repite esta última rutina con los otros sensores

conectados al módulo: otro sensor de O₃ y un sensor de NO₂. Finalmente se graba la información dentro de la SD en el archivo inicializado al encender el equipo. Se espera un tiempo determinado por el usuario y se repite el proceso.

A lo largo del trabajo se fueron presentando diversos problemas al implementar este diseño en la arquitectura basada en el Arduino UNO. Tras lograr un software que compilara correctamente aparecieron problemas con la programación del microcontrolador. Inicialmente no podía programarse el mismo por falta de memoria interna. Se depuró el programa lo máximo posible hasta lograr una versión, aunque más básica, capaz de ser subida a la unidad. Luego el módulo obtenido resultó ser sumamente inestable al estar en el límite de las capacidades del hardware. La falta de pines y las restricciones en las capacidades del sistema impidieron el agregado de una interfaz de usuario que notificara ante cualquier problema, por más simple que esta fuera.

Bajo este escenario se decidió migrar todo el software y rediseñar el sistema del Arduino UNO. En particular, se tomó la decisión de pasar al diseño del dispositivo en base al Arduino MEGA. El mismo, como su nombre lo indica, es capaz de manejar más información, llevar adelante más procesos y realizar más conexiones que el Arduino UNO.

En la plataforma de Arduino MEGA se pudieron ampliar las funcionalidades del nodo al mejorar la capacidad de cómputo. Utilizando esta plataforma se detectó que los sensores de gases SPEC resultan propensos a enviar información con errores. Por esto, se desarrolló una sección de código que antes de guardar la información el sistema evalúa si el dato fue enviado correctamente y está completo, ya que muchas veces los sensores envían información parcial o corrompida. Este problema puede deberse a ruido eléctrico por perturbaciones electrostáticas o por fallas en algún componente. Si la información no es correcta, el módulo está programado para volver



(a) Croquis *breadboard* del sistema nodo sensor montado en torno al microcontrolador Arduino MEGA.

(b) Representación esquemática del sistema nodo sensor montado en torno al microcontrolador Arduino MEGA.

Figura 5: Diseño del nodo sensor, versión Arduino MEGA.

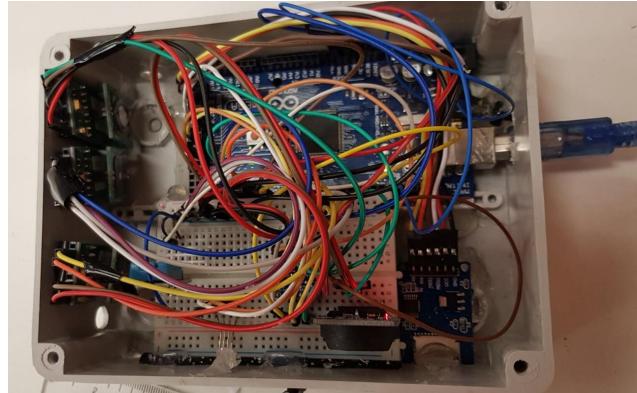
a pedir información al chip del sensor. Otra mejora añadida fue agregar una serie de luces LED que le permiten al usuario conocer en qué etapa del proceso está el sistema y si se presenta algún problema. A partir de esta mejora con el Arduino MEGA el nodo puede ser ampliado agregando más sensores, sensores de otros tipos para comparar resultados, funcionalidades de comunicación como pueden ser un módulo Wi-Fi, un módulo GPRS para utilizar la infraestructura de telefonía móvil en la transmisión de datos, una pequeña pantalla LCD para ampliar la comunicación a tiempo real con el usuario u otras que pueda ser interesantes o necesarias a futuro.

Una vez finalizada la etapa de desarrollo del prototipo del sistema, se ensambló un nodo sensor compacto para emplear en sucesivos ensayos. Se introdujeron los componentes en una caja estanca de PVC y se fijaron los mismos con pegamento termofusible. Se efectuaron aberturas para el ingreso de los gases al mismo así como una abertura para fácil acceso a la memoria micro SD, se agregó un botón de reinicio y se hizo un agujero de la medida de la luz LED. Se presenta el dispositivo finalizado en la Figura 6.

La alimentación del dispositivo se hace toda a través de un cable USB tipo B



(a) Nodo Sensor cerrado.



(b) Nodo sensor abierto.

Figura 6: Nodo sensor en formato cerrado.

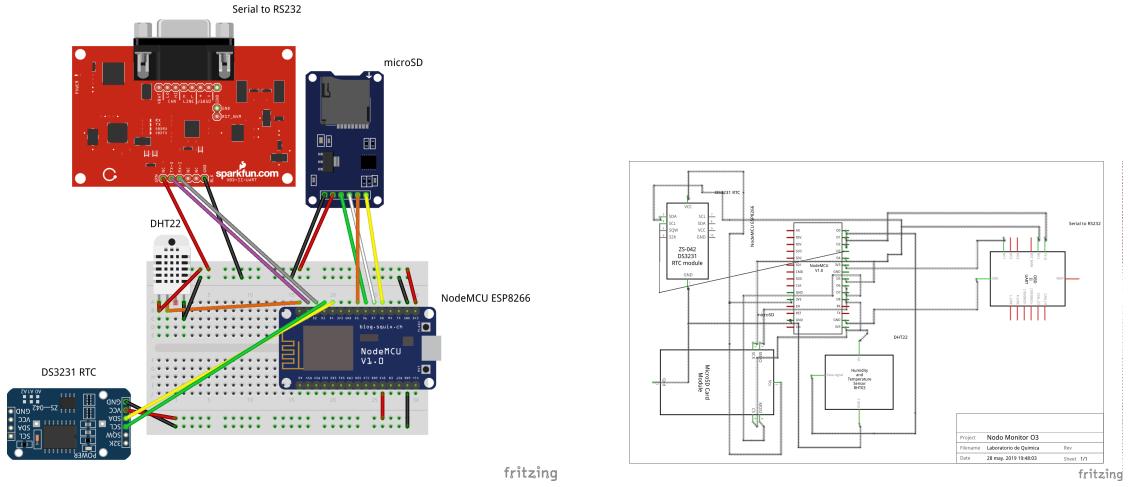
conectado a una fuente de 5V (símil cargador de celular). Se puede también alimentar el dispositivo a partir de una batería externa o a partir de una fuente de corriente continua de 9V.

Interfaz Monitor

Para comunicarse con el Monitor UV se debió desarrollar un dispositivo capaz de establecer comunicación con el monitor, demandar información del mismo (los resultados de las mediciones), recibirla, interpretarla y grabarla. La arquitectura algo anticuada del monitor impidió emplear herramientas ya desarrolladas y se empleó entonces un desarrollo propio.

El mismo se basó en un microcontrolador NODEMCU con conexiones a un sensor de humedad y temperatura (DHT22), un RTC, una interfaz para la memoria micro SD y un módulo de comunicación serial a RS232. Este protocolo de comunicación es distinto al empleado por el resto de los componentes, trabajando en niveles lógicos a 12V. Se presenta un croquis del sistema y un esquema del mismo en la Figura 7.

El programa que se debió escribir para este nodo presentó grandes diferencias con



(a) Croquis *breadboard* del sistema nodo monitor.

(b) Representación esquemática del sistema nodo monitor.

Figura 7: Diseño del nodo monitor.

el descripto anteriormente, siendo distinta la comunicación con el monitor que con los sensores. El pedido de información se realiza cada tiempos más largos enviando un código específico comprendido por el equipo. La conexión tuvo que hacerse a medida y se pasó por muchas iteraciones del diseño hasta lograr obtener resultados para intervalos de tiempo adecuados. El monitor presentó una enorme capacidad de generar problemas, enviando información corrompida y múltiples comandos al nodo Monitor que impedían que el mismo funcionara adecuadamente. Finalmente se resolvieron algunos de estos problemas pasando la información a binario, leyendo la misma y filtrando el contenido deseado del problemático, eliminando este último y grabando la información adecuada. Esta información no se encuentra vacía de errores y es necesario llevar a cabo un procesamiento posterior a los datos del monitor para obtener información relevante.

Calibración

Para llevar a cabo la calibración se diseñó un sistema donde la muestra medida por el monitor espectrofotométrico fuera la misma muestra de aire medida por el sistema de sensores de ozono y el sensor de NO₂.

El aire proviene del exterior del edificio de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por medio de una manguera de nylon e ingresa por un tubo de vidrio hasta el fondo de un Kitasato de 2 litros donde están colocados 3 sensores SPEC: un sensor de dióxido de nitrógeno y 2 sensores de ozono. La concentración de los gases es medida en el interior del Kitasato y luego el mismo aire sale a través de una manguera colocada en la salida del Kitasato hacia el monitor espectrofotométrico UV de Monitor Labs para medir la concentración de ozono. Cada uno de los potenciómetros donde están colocados los sensores SPEC cuentan con sensores de humedad y temperatura, utilizados en la calibración y empleados para corregir las mediciones por la calibración de fábrica.

La muestra de aire se va renovando



Figura 8: Recipiente de muestreo en serie de aire para sensores y monitor.

debido a la bomba del monitor espectrofotométrico, conectado en serie al Kitasato.

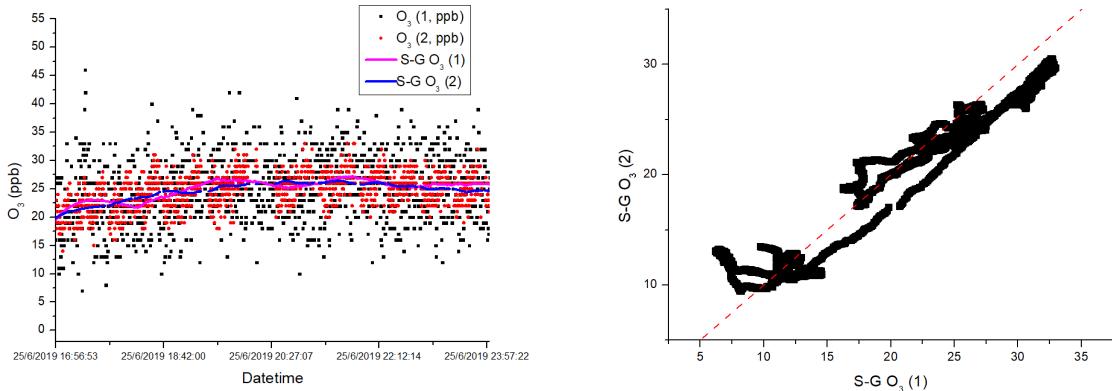
Se presenta una imagen del dispositivo experimental en la Figura 8.

Resultados y análisis

Estudio de Sensores

Se estudió la respuesta de un par de sensores de ozono SPEC durante 7 horas midiendo concentración de ozono de muestras atmosféricas.

Se obtuvieron los resultados plasmados en la Figura 9.



(a) Mediciones de dos sensores colocalizados. Suavizado por filtro Savitzky-Golay (S-G).

(b) Resultados filtrados por S-G para sensor 2 en función de resultados filtrados por S-G para sensor 1.

Figura 9: Resultados de dos sensores colocalizados midiendo concentración de ozono en ambiente cerrado. Suavizado por filtro Savitzky-Golay, coeficiente de convolución = 342, polinomio de grado 3.

En la Figura 9a se presentan los resultados obtenidos para dos sensores colocalizados midiendo cada 15 segundos. Se observan diferencias entre los resultados obtenidos, con distintas magnitudes de ruido para cada sensor. Para filtrar la dispersión de las medidas y obtener tendencias de mayor interés para análisis posterior se

Grado de S-G	Media (ppb)	Desvío Estándar	Tiempo a cada lado (m)
0	-0.41	6.24	0
30	-0.41	2.73	8
60	-0.41	2.42	17
342	-0.42	2.02	36

Tabla 1: Media y desvío estándar de la diferencia entre sensores.

aplica un filtro Savitzky-Golay (S-G) a las series obtenidas.¹⁶ Este método se basa en el cálculo de una regresión polinomial local, en torno a cada punto con una cantidad de valores a cada lado definida, para determinar el nuevo valor de cada punto. El resultado es una serie de datos con menor variación que la original aun guardando la tendencia de esta, una serie de datos suavizada.

En la Figura 9b se grafican los datos suavizados del sensor 2 en función de los datos suavizados del sensor 1. Se observa una respuesta similar en el rango de concentraciones medido (pendiente de la curva ≈ 1) con un corrimiento de la línea de base.

Para estudiar el mejor método para suavizar los datos registrados por los sensores se hacen filtrados S-G con distintos coeficientes de convolución, la cantidad de puntos a cada lado que toma el algoritmo para ajustar las regresiones polinomiales. Se evalúan suavizados con 0, 30, 60 y 342 coeficientes de convolución, plasmando las distribuciones obtenidas en la Figura 10.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

Se determina entonces que aplicando un suavizado de 30 puntos se obtiene una disminución del ruido importante, bajando el desvío de la diferencia entre los sensores a menos de la mitad y conservando la media de la diferencia. El sensor 2 mide en promedio 0.41ppb de ozono menos que el sensor 1. Las mediciones entre un sensor y otro tienen una dispersión con un desvío de 6.2 ppb. Aplicando un suavizado S-G se

logra bajar la dispersión considerablemente.

En el análisis posterior de datos mediciones se aplica un suavizado S-G de polinomio de grado 2 y coeficiente de convolución de 20 puntos. Se optó por un suavizado con una menor cantidad de puntos a cada lado debido a la necesidad de tener mediciones equiespaciadas para realizar el suavizado. El sistema por momentos deja de enviar información, por lo que de realizarse un procesamiento de S-G con mayor cantidad de puntos se tendrían intervalos de tiempos cada vez más frecuentes sin suavizado y se perderían los beneficios de este tratamiento.

Calibración frente a Monitor UV

Se obtienen los datos de medidas de ozono del monitor espectrofotométrico UV del instituto. Estos se presentan graficados en la Figura 11.

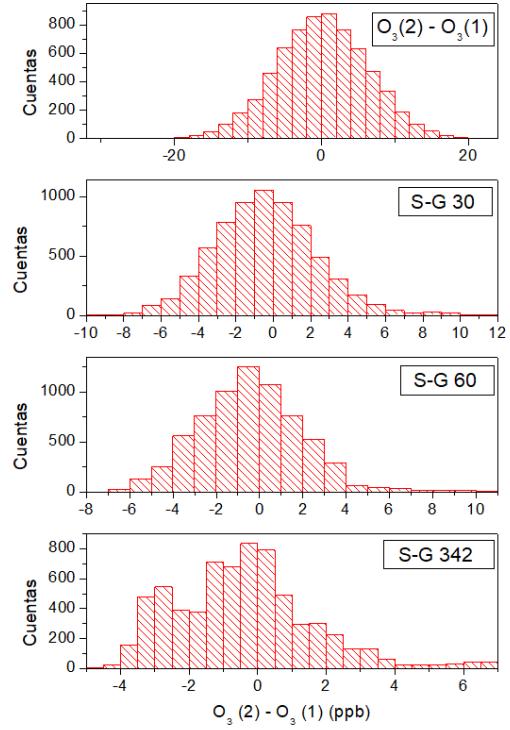


Figura 10: Histogramas de diferencias entre datos suavizados de sensor 2 y sensor 1.

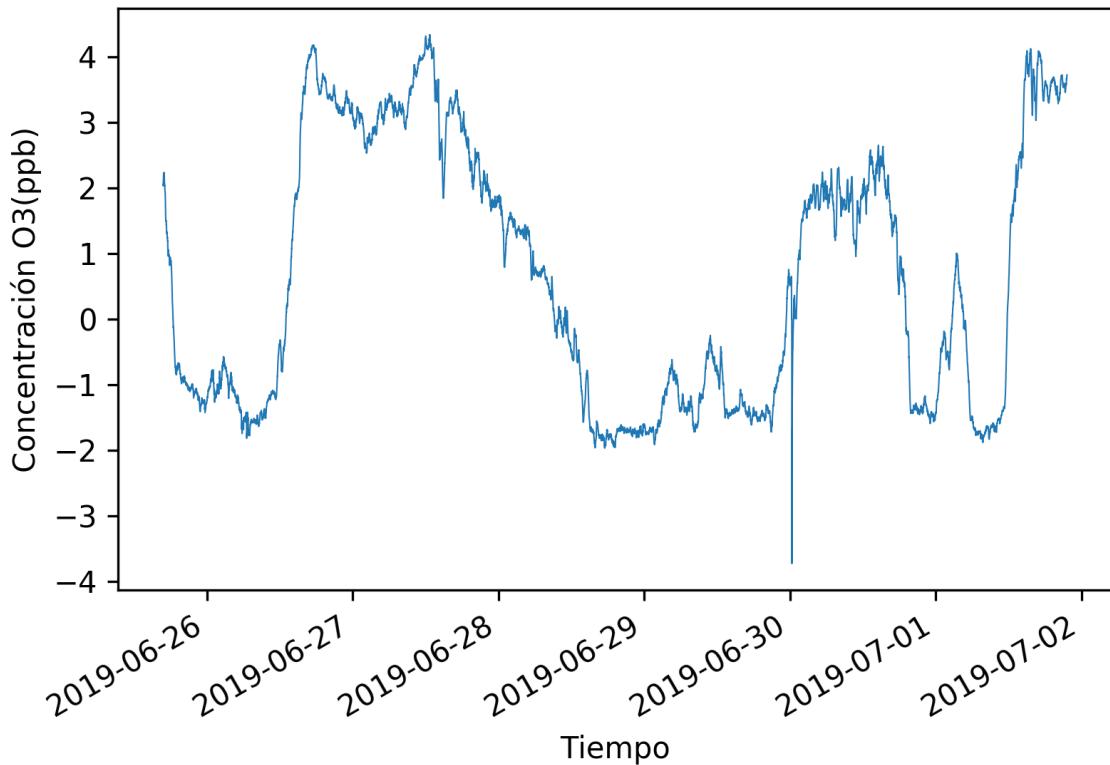
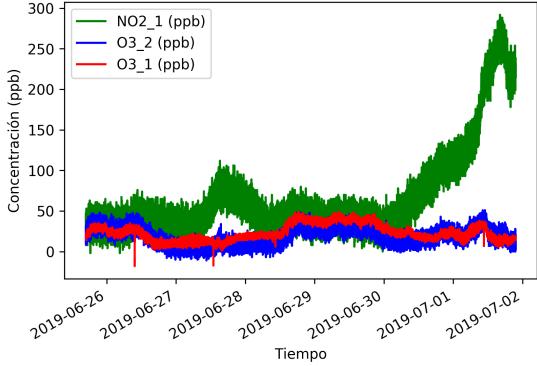


Figura 11: Medidas de ozono atmosférico en ciudad universitaria con Monitor de ozono espectrofotométrico UV.

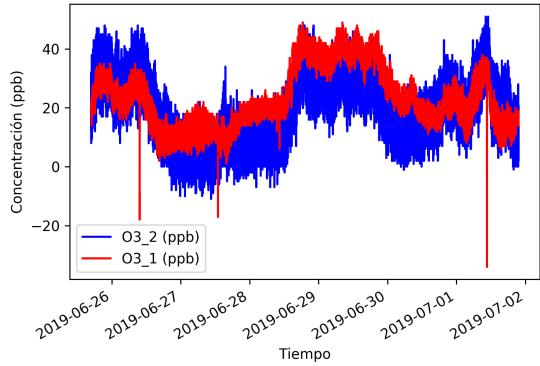
Observando la figura y comparando con las mediciones obtenidas con los sensores amperométricos se puede notar una clara disminución en el ruido de las mediciones. Se observan también concentraciones medidas muy inferiores a las determinadas dentro del edificio, lo que en un principio podría indicar que se acumularía ozono en el mismo o que los sensores tienen un sesgo (*bias*) hacia mayores concentraciones.

Se observan también una profusión de mediciones negativas, indicando que el monitor espectrofotométrico no está calibrado o hay alguna falla en el proceso de medición. Existe la posibilidad de que el *scrubber* se halla degradado, afectando así la medición del blanco de aire. Otra opción es que las propiedades de algún componente del equipo hayan cambiado (como puede ser un capacitor con más de 20 años) y consecuentemente el sistema no esté funcionando como estaba diseñado.

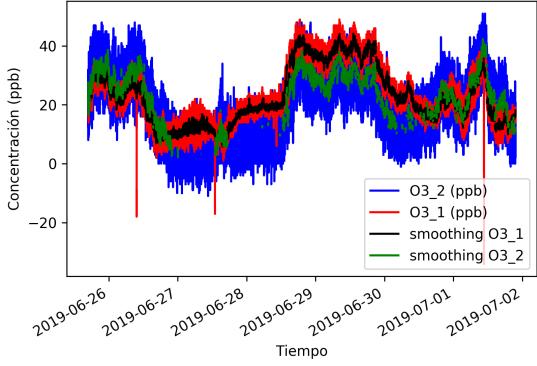
Se empleó entonces el dispositivo experimental de la Figura 8 para medir en simultáneo la concentración de ozono atmosférica con 2 sensores SPEC y el monitor de ozono. Se incluyó asimismo un sensor de NO₂ al diseño experimental para evaluar cómo la presencia de este afecta las mediciones de los sensores. La sensibilidad de los sensores no es completamente específica, siendo reportada una sensibilidad cruzada del sensor de O₃ a NO₂, otro gas oxidante presente en la tropósfera en concentraciones semejantes a la del ozono. El sensor de NO₂ en cambio cuenta con un filtro para eliminar el O₃ de la muestra antes del paso por el filtro de difusión pasiva. Se evaluó la sensibilidad del sensor de NO₂ a ozono exponiéndolo a grandes concentraciones de este último en el ensayo con el ozonizador (*vide infra*). Los resultados se presentan en la Figura 12.



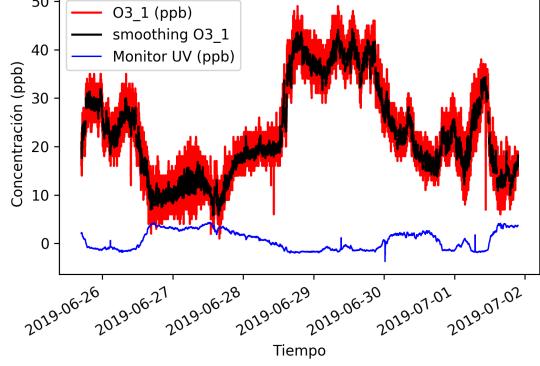
(a) Resultados de sensor O₃ 1, sensor O₃ 2 y sensor NO₂.



(b) Detalle de las mediciones de sensores de ozono.



(c) Suavizado de datos medidas. Suavizado de O₃ 2 solapado por el de O₃ 1.



(d) Medidas de sensor O₃ 1 graficado junto a medidas de monitor espectrofotométrico.

Figura 12: Resultados del primer ensayo de calibración por colocalización con monitor espectrofotométrico.

En un principio se puede observar la amplitud del ruido del sensor de NO₂, de aproximadamente 40 ppb. Se manifiesta a partir del 1 de julio un fuerte aumento de las medidas del sensor de NO₂ sin notar grandes cambios en los valores obtenidos de los sensores de ozono. Conociendo que la sensibilidad de los sensores de ozono por dióxido de nitrógeno no es despreciable y viendo que sus mediciones reportadas no se modifican notablemente cabe desestimar la información proveniente del sensor de NO₂. Se necesitaría un monitor de NO₂ calibrado para determinar fehacientemente los niveles de este gas.

En la Figura 12b se observan en detalle las mediciones obtenidas durante 6 días

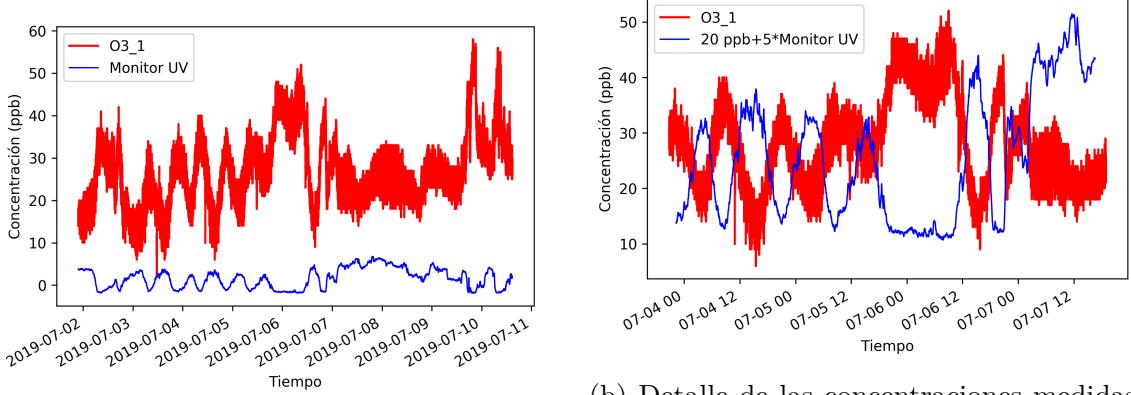
para los 2 sensores de O₃ ensayados. Se destaca la evolución similar en los resultados obtenidos, con simultáneos cambios en la concentración de ozono detectada. En la Figura 12c se plasman las mediciones de los sensores de ozono y los datos post tratamiento con el filtro S-G. Se observa en general el solapamiento de las curvas suavizadas, indicando una buena reproducibilidad de los resultados obtenidos para la misma muestra con los dos sensores distintos.

En la Figura 12d se presentan los resultados obtenidos para el monitor espectrofotométrico de O₃ junto a los resultados para el sensor amperométrico de O₃ 1 y la serie de datos tratados por S-G. Los valores informados por cada método no guardan una relación inmediata. Los valores no se asemejan, siendo las concentraciones informadas por el sensor amperométrico un orden de magnitud mayores a las del monitor UV. A su vez se observa que cuando la concentración medida por el sensor amperométrico se eleva, disminuye la concentración medida por el monitor UV. Estos resultados en un principio son desalentadores, pero es interesante notar esta última relación aparentemente inversa entre las concentraciones medidas por el monitor y por el sensor. El hecho de que se de de esta manera indicaría que existe alguna relación entre dichos valores.

El descenso de la concentración de ozono podría deberse a un aumento en la emisión de NO en la atmósfera. Este gas reacciona con el O₃ presente en el aire generando NO₂, en efecto titulando el ozono. El aumento de NO₂ podría estar siendo detectado por el sensor amperométrico y no así por el monitor UV. Una forma de poner a prueba esta hipótesis sería conociendo la concentración de NO₂ en la muestra medida durante este ensayo. Otra sustancia interferente podría estar provocando la discrepancia en las series obtenidas, pero es destacable la relación inversa que guardan los resultados, distinta a una completa falta de relación entre ellos. No debe restarse importancia al hecho de que la fiabilidad de los arrojados por el Monitor UV fue

comprobada insatisfactoria, por lo que parte de la tendencia observada podría ser explicada por el mal funcionamiento del monitor UV. No se sabe aún a qué podría deberse este resultado interesante, resta investigar más al respecto.

Se obtuvieron las mediciones de la concentración de ozono con el sistema previamente descripto para los días 2 de julio al 10 de julio del presente año. Se presentan en la Figura 13 los valores arrojados por el sensor 1 y por el Monitor UV. La concentración dada por el sensor 2 es similar a la del primer sensor aunque con mayor ruido y no se muestra para mayor claridad.



(a) Concentración de ozono medida por el sensor 1 y por el Monitor UV.

(b) Detalle de las concentraciones medidas del 4 al 7 de julio. Concentración del monitor escalada.

Figura 13: Ensayo de calibración prolongado.

En la Figura 13a se plasman los resultados medidos por el Monitor UV y por el sistema de sensores. Se vuelve a observar un patrón similar a la experiencia realizada a tiempos más cortos, donde el Monitor UV arroja valores de concentración de ozono menores a las mediciones hechas por los sensores amperométricos, y al aumentar la concentración informada por el Monitor UV disminuye la concentración obtenida en el sensor amperométrico. Se descarta la influencia de la temperatura o humedad en este efecto, observando que ambas siguen ciclos diurnos similares tanto durante los días con concentraciones de ozono alternantes y los días de concentración más estable (7 al 10 de julio, 2019. Datos no mostrados.). En la Figuras 13b se presenta en

detalle las mediciones del 4 al 7 de julio del presente año. La concentración de ozono informada por el monitor UV está escalada para facilitar el análisis de la relación encontrada, multiplicada por 5 y corrida la línea de base en 20 ppb. Nuevamente se observa una inversión en los resultados obtenidos, con aumento en la concentración de ozono reportada por el sensor amperométrico cuando el Monitor UV mide descensos en la concentración, y viceversa.

Fotocopiadora

Se colocó un nodo sensor junto a la salida de ventilación de la fotocopiadora-situada en la biblioteca del tercer piso del INQUIMAE. De esta forma se midió la concentración de ozono en este ambiente cerrado con especial interés en evaluar la posible generación de ozono por la fotocopiadora laser.^{17,18} Se obtuvieron los resultados de la Figura 14.

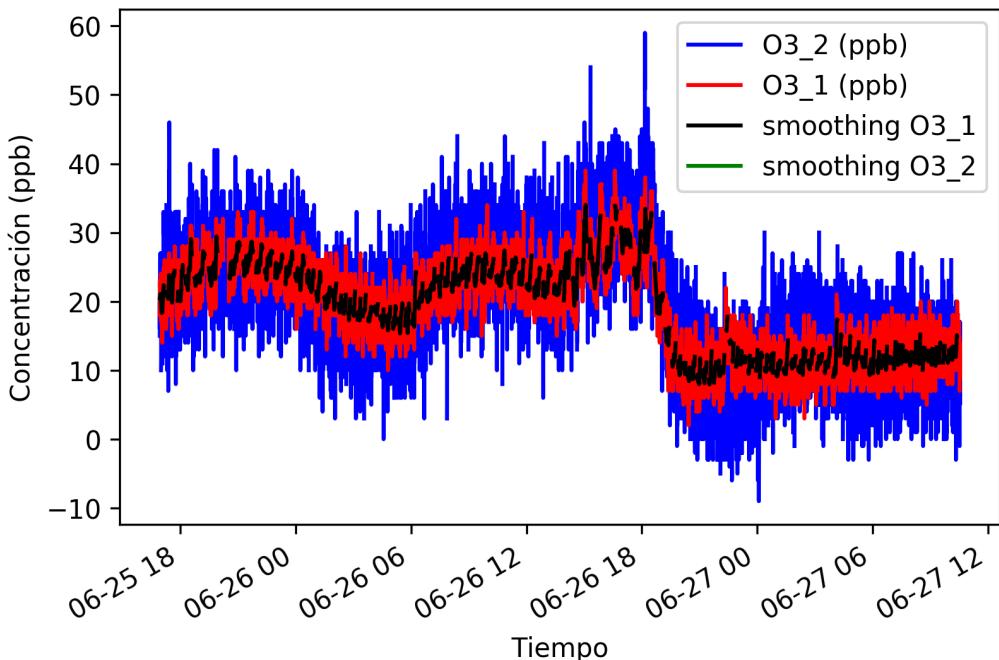


Figura 14: Medidas del nodo sensor en la biblioteca del INQUIMAE.

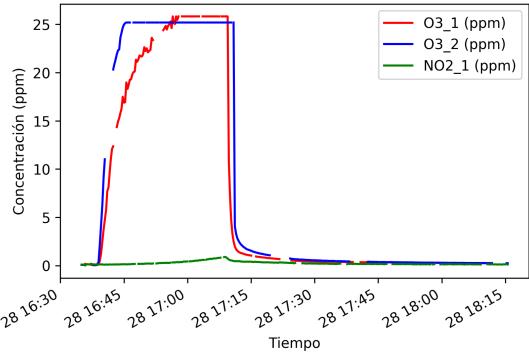
No se obtuvieron resultados que indiquen un aumento de la concentración de ozono en el ambiente durante el horario de funcionamiento de la fotocopiadora mayor a las variaciones normales observadas para las muestras tomadas del aire externo.

No se pudo seguir en esta línea de interés debido al cese de funcionamiento de la fotocopiadora en cuestión.

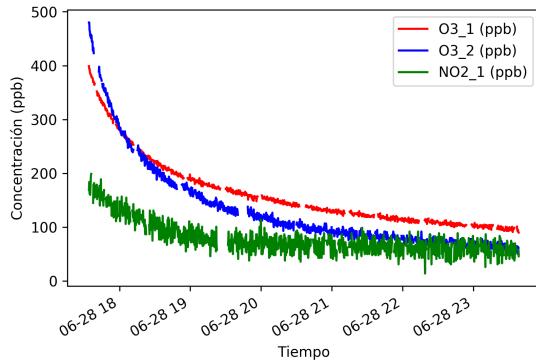
Medidas de ozono: Alta concentración proveniente de un Ozonizador

Se ensayó la capacidad de los sensores de medir concentraciones de ozono elevadas colocando el nodo a la salida del ozonizador del Laboratorio de Superficies del INQUIMAE. El ozonizador en cuestión es un Uvo Cleaner modelo 42A-220, Jelight. A la salida del mismo el gas sale por un tubo con óxido de cobre instalado a fin de catalizar la descomposición del ozono generado. Se midió la concentración de ozono con el sistema Nodo sensor a la salida del tubo mencionado, dentro de una habitación cerrada de aproximadamente 40 metros cúbicos sin ventilación activa, durante media hora de funcionamiento del equipo y por 4 días más, siempre con la habitación cerrada. Los resultados se presentan en la Figura 15.

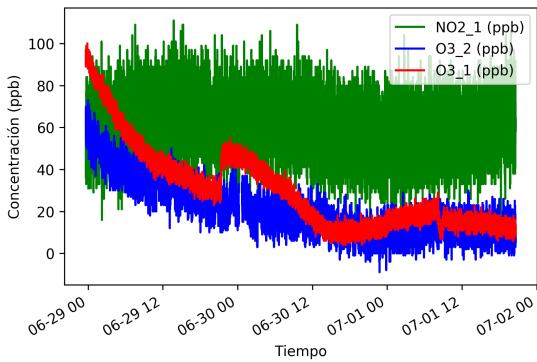
Se observa un inicial aumento de concentración de ozono medida por ambos sensores del nodo al momento de encender el ozonizador. El sensor de ozono 1 tarda 18 minutos en alcanzar un valor de saturación de 25,8 ppm. El sensor 2 en cambio satura a los 6 minutos en un valor de 25,1 ppm. (Figura ??) Estos niveles de concentración son mucho mayores a la concentración máxima de ozono esperable en la tropósfera, por lo que la saturación de los sensores no presentaría mayores inconvenientes para medidas de calidad de aire troposférico.



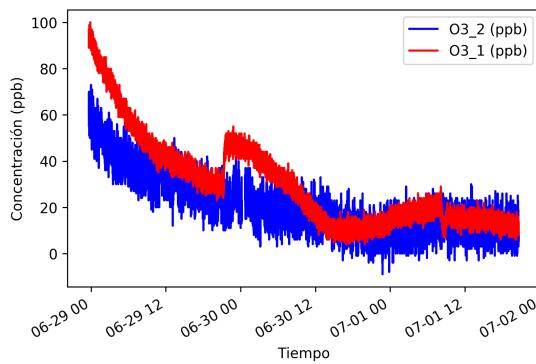
(a) Detalle del período con el ozonizador encendido.



(b) Caída gradual de la concentración de ozono.



(c) Detalle 2 días después de la exposición.



(d) Detalle 2 días después de la exposición sin datos del sensor de NO₂

Figura 15: Resultados del ensayo del ozonizador.

El sensor de NO₂ no presenta sensibilidad cruzada por el ozono mayor, aunque se observa un incremento de la señal medida durante el pico de concentración de ozono emitida por el ozonizador. La concentración máxima informada por el sensor de NO₂ es 10 veces la concentración medida previa al inicio del experimento. Dicho valor puede deberse tanto a sensibilidad parcial del sensor por ozono, como parte a NO₂ generado *in situ* por oxidación de NO presente en la atmósfera por ozono generado en el equipo. La contribución de este último factor se cree que no debe ser muy alta ya que la concentración de NO₂ informada por el sensor disminuyó rápidamente tras apagarse el ozonizador, siendo el tiempo de vida media del NO₂ en la atmósfera no tan corto.

Se observa que las medidas provenientes del sensor 1 inicialmente disminuyen más rápidamente, para luego revertirse la tendencia y tardar más tiempo en llegar a valores coincidentes con las mediciones provenientes del sensor 2 (Figura 15b). Las mediciones de ambos sensores arrojan los mismos valores con la misma tendencia (en torno a los 20 ppb) recién 19 horas tras el fin de la exposición a la concentración elevada de ozono. Considerando la concentración a la que estuvieron expuestos, se llega a niveles informados con una diferencia menor al 0,1 % del valor máximo a los 25 minutos post-exposición.

Luego, se ve que el sensor 1 presenta menor dispersión en los valores informados aunque presentara una velocidad de respuesta menor. A las 21 horas del 29 de junio se observa un salto en la concentración de ozono medida por el sensor 1 de alrededor del 50 % de la concentración previa, sin mayores modificaciones en la concentración medida por el sensor 2. Este salto puede deberse a un problema eléctrico, fuente de errores que debe ser tenida en cuenta.

Se puede concluir que para obtener mediciones de valor se necesita hacer una caracterización exhaustiva del comportamiento de cada sensor antes de la implementación en un sistema de monitoreo.

Conclusiones

Se logró construir un sistema que permitió obtener mediciones de la concentración de ozono y de dióxido de nitrógeno a partir de sensores amperométricos y una plataforma computacional de construcción propia a tal fin con capacidad de expansión. También se construyó un nodo monitor para obtener datos de este último. Una vez construidos estos sensores se logró ensayar la respuesta de los sensores de ozono

al monitoreo del aire exterior al edificio de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales en comparación con las medidas de un monitor UV de ozono, obteniéndose resultados disímiles entre ambos métodos de medición. Los sensores responden reproduciblemente entre sí, con leves diferencias entre cada sensor, sin embargo no se pudo determinar la exactitud de las mediciones al presentarse resultados no comparables con los obtenidos del monitor UV.

Se deberá asegurar una linea de base tanto para el monitor UV como para los sensores ensayados con nitrógeno molecular limpio, y evaluar la respuesta del monitor espectrofotométrico de ozono ante cantidades apreciables del gas.

Las mediciones realizadas por cada sensor a su vez difirieron tanto en la dispersión de los resultados (ruido) como en tiempos de resuesta ante cambios abruptos de la concentración de ozono. Con el fin de emplear estos sensores para medición de calidad de aire troposférico es necesario realizar una evaluación de las características de cada sensor previa implementación en los nodos sensores, y en un nodo, datos de más de un sensor pueden conferir mayor precisión a los resultados que se obtengan. Los sensores de NO₂ evaluados presentaron un comportamiento extraño, deberán ser evaluados frente a un monitor de este gas para poder determinar el valor de las mediciones obtenidas por este método.

Debido a la posible sensibilidad cruzada con otras posibles sustancias interferentes en el ambiente, se deberá considerar la posibilidad de implementar estos sensores de ozono en el monitoreo de calidad de aire junto a sensores para otros gases oxidantes. Otra posibilidad sería colocar el sensor de ozono en conjunto a otro sensor de ozono con un filtro diseñado para eliminar O₃, obteniendo así una línea de base activa hacia otros gases interreferentes.

Una vez sentadas las bases del diseño del nodo sensor y la evaluación de los

sensores aplicables al mismo, el nodo puede expandirse con la adición de nuevos sensores selectivos hacia otros compuestos de interés.

Perspectivas

Una vez construida la plataforma del nodo sensor, su potencial campo de aplicaciones en el sensado de ozono es muy amplio. Aprovechando la portabilidad del equipo, se podría usar por ejemplo para evaluar la exposición a ozono de una persona en una ciudad. Los datos que se pueden obtener poseen una elevada resolución temporal y junto a un chip GPS se puede obtener resolución espacial, generando un mapa de exposición a tiempo real.

Un posible uso identificado del nodo sensor es en colaboración con el grupo de Martínez-Ghera de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (FAUBA). Este grupo cuenta con cámaras de cultivo donde se estudia el efecto del ozono sobre plantas y su interacción con patógenos y herbívoros (Figura 16). A estas cámaras se les inyecta ozono producido en un ozonizador. Para determinar la concentración de ozono presente en cada cámara cuentan con un equipo espectrofotométrico fuera de funcionamiento, por lo que se evaluará la implementación de los nodos sensores realizados en el marco de este trabajo para medir las concentraciones de ozono en las cámaras. Las concentraciones dentro de las cámaras son más elevadas que las que se encuentran normalmente en las mediciones troposféricas, por lo que los sensores no tendrían mayores problemas en determinarlas con el nivel de exactitud y precisión requeridos.

Se precisarán más estudios y un esquema establecido para evaluar finalmente las figuras de mérito de cada sensor a utilizar, frente a un monitor patrón fiable y con un



(a) Cámaras de cultivo con sistema de inyección de ozono en FAUBA.



(b) Detalle del interior de una cámara con un nodo sensor de ozono.

Figura 16: Cámaras de cultivo en FAUBA.

sistema de generación de ozono en cantidades representativas de las concentraciones típicas en la tropósfera y de aire zero. Una vez calibrados los sensores, estos pueden ser empleados en múltiples escenarios.

Se evaluarán las mediciones de los sensores expuestos a una atmósfera de nitrógeno seco para evaluar el cero de los mismos.

La expansión hacia la implementación de sensores para otras sustancias de interés atmosférico (por ejemplo, NO₂, CO, VOCs, H₂S, alcoholes volátiles) es directa. Con los sensores, se puede construir un nodo de sensado de calidad de aire más completo para lograr una estación de monitoreo de calidad de aire verdaderamente pequeña, móvil y económica.

Otra ventaja del diseño desarrollado es su característica abierta. La placa principal es *OpenHardware* y el código *OpenSource*, por lo que en un futuro la plataforma puede abrirse a la comunidad, depositando los códigos y esquemas en la red. Esto permitiría que se genere una red de actores que colaboren tanto en mejorar el dispositivo como en obtener mediciones de ozono en múltiples puntos del globo.

Referencias

- ¹ Stohl A, Bonasoni P, Cristofanelli P, Collins W, Feichter J, et al. 2003. Stratosphere-troposphere exchange: A review, and what we have learned from STACCATO. *J. Geophys. Res.* 108(D12): 8516. doi:10.1029/2002JD002490
- ² The Royal Society. 2008. Ground-level Ozone in the 21st century: Future Trends, Impacts and Policy Implications. Royal Society policy document 15/08, RS1276. Disponible en: http://royalsociety.org/Report_WF.aspx?pageid=57924&terms=5ground-levelozone
- ³ Monks PS, Granier C, Fuzzi S, Stohl A, Williams M, et al. 2009. Atmospheric Composition Change – Global and Regional Air Quality. *Atmos. Environ.* 43: 5268–5350.
- ⁴ R. Cooper, O , Parrish, D , Ziemke, J , Balashov, N , Cupeiro, M , Galbally, I , Gilge, S , Horowitz, L , R. Jensen, N , Lamarque, J-F , Naik, V , Oltmans, S , Schwab, J , T. Shindell, D , Thompson, A , Thouret, V , Wang, Y & Zbinden, R. (2014). Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review. *Elementa: Science of the Anthropocene.* 2. doi:10.12952/journal.elementa.000029.
- ⁵ Young PJ, et al. (2013), Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmos. Chem. Phys.* 13: 2063–2090. doi:10.5194/acp-13-2063-2013
- ⁶ IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2013. Working Group I contribution to the IPCC Fifth Assessment Report “Climate Change 2013: The Physical Science Basis”, Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment. Disponible en <http://www.ipcc.ch>
- ⁷ Bojkov RD. 1986. Surface ozone during the second half of the nineteenth century. *J. Clim. Appl. Meteor.* 25: 343–352.
- ⁸ Koutrakis, P., Wolfson, J.M., Bunyaviroch, A. 1993. Measurement of ambient ozone using a nitrite coated filter. *Analytical Chemistry.* 1993, 65, 209-214
- ⁹ Long, R., M. Beaver, R. Duvall, EricS Hall, S. Kaushik, K. Kronmiller, M. Wheeler, AND S. Garvey. Evaluation and Comparison of Chemiluminescence and UV

Photometric Methods for Measuring Ozone Concentrations in Ambient Air. In Proceedings, 2015 (108th) AWMA Annual Conference, Raleigh, NC, June 22 - 25, 2015. Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 546.

¹⁰ Andersen, P. C., Williford, C. J., & Birks, J. W. 2010. Miniature Personal Ozone Monitor Based on UV Absorbance†. *Analytical Chemistry*, 82(19), 7924–7928. doi:10.1021/ac1013578

¹¹ Snyder, E. G., Watkins, T. H., Solomon, P. A., Thoma, E. D., Williams, R. W., Hagler, G. S. W., ... Preuss, P. W. (2013). The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring. *Environmental Science Technology*, 47(20), 11369–11377. doi:10.1021/es4022602

¹² Kumar P., Morawska L., Martani C., Biskos G., Neophytou M., Di Sabatino S., Bell M., Norford L., Britter R., 2014. The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment International*, 75, 199-205. doi:10.1016/j.envint.2014.11.019

¹³ Kanan, S. M.; El-Kadri, O. M.; Abu-Yousef, I. A.; Kanan, M. C. 2009. Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection. *Sensors*. 9, 8158–8196.

¹⁴ Stetter, J.R., Li, J. 2008. Amperometric Gas Sensors - A Review. *Chem. Rev.* 2008, 108, 352366

¹⁵ Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di, S., Britter, R. 2015. The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment International*, 75, 199–205. doi: 10.1016/j.envint.2014.11.019

¹⁶ Savitzky, A., Golay, M.J.E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*. 36 (8): 1627–39. doi:10.1021/ac60214a047.

¹⁷ Tuomi, T., Engström, B., Niemelä, R., Svinhufvud, J., & Reijula, K. 2000. Emission of Ozone and Organic Volatiles from a Selection of Laser Printers and Photocopiers. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 15(8), 629–634. doi:10.1080/10473220050075635

¹⁸ Valuntaite, V. & Girgzdien, R. 2007. Investigation of ozone emission and dispersion from photocopying machines, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 15:2, 61-67