

Trabajo Final
Integrador en Ingeniería Ambiental

Análisis de mediciones de calidad de aire en San Carlos de Bariloche

Autor: Lucas Menger

Director: Marcelo Caputo

Co-Director: Cristóbal Mulleady

Co-Director: Ignacio Sagardoy

Universidad Nacional de Río Negro



Marzo de 2019

Dedicatoria/Frase

Este trabajo se lo dedico a mi familia y amigos.

Agradecimientos

Director: Marcelo Caputo

Co-Director: Cristóbal Mulleady

Co-Director: Ignacio Sagardoy

Josefina Uijt Den Bogaard

Pablo Cremades

U.N.R.N.

Centro Atómico Bariloche (C.A.B.)

Subsecretaría de medio ambiente de la municipalidad de Bariloche

Resumen

La contaminación atmosférica constituye en la actualidad uno de los riesgos ambientales más importantes para la salud de las personas (WHO, 2014b). Esto es debido a la exposición a los contaminantes que pueden generar enfermedades cardiovasculares, cáncer; además del desarrollo de enfermedades respiratorias, como las infecciones respiratorias agudas y las neumopatías obstructivas crónicas (WHO, 2014a).

El objetivo principal del presente TFI comprende el análisis de mediciones de calidad de aire adquiridos con la Estación de Monitoreo Continuo de Calidad de Aire (EMCCA) emplazada en la ciudad de S.C. de Bariloche. Esta estación fija registra de modo continuo variables meteorológicas, material particulado y gases contaminantes como: monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y ozono.

Para mayor comprensión de los datos a analizar se realiza una descripción del principio de funcionamiento de los monitores que componen a la EMCCA, la circulación de los gases y el flujo de información.

Previo al análisis de los datos, los mismos fueron validados utilizando las señales de error en los registros como referencia. Los datos fueron analizados con gráficos exploratorios realizados con tablas dinámicas en Excel y rutinas desarrolladas en Rstudio.

Como la red de monitoreo de S. C. de Bariloche cuenta con un solo monitor, se analiza la posibilidad de su ampliación. Para ello se realizó una descripción del principio de funcionamiento, las limitaciones y una evaluación económica de sensores requeridos para la construcción de un monitor de calidad de aire de bajo costo.

Como resultado del trabajo, se ha hallado un patrón de concentración de diferentes especies que se ajustan a un típico ambiente urbano con dos horas pico, donde la fuente principal es el transporte vehicular.

Con una inversión inferior a los U\$D 190.- por monitor (sin incluir el costo de operación y mantenimiento), es posible realizar una ampliación de la red de monitoreo de calidad de aire. Es importante tener en consideración que los datos obtenidos con los mismos no pueden ser utilizados para establecer normativas de calidad de aire. Sin embargo, aun no pudiendo establecer normativas de calidad de aire, serán de gran utilidad para el conocimiento general del estado de la calidad de aire y el desarrollo de un sistema de gestión de calidad de aire adecuado.

Palabras Claves: análisis de datos, calidad de aire, EMCCA, sensores de bajo costo.

Abstract

Atmospheric pollution is currently one of the most important environmental risks to public health(WHO, 2014b). This is due to exposure to pollutants that can cause cardiovascular diseases, cancer; in addition to the development of respiratory diseases, such as acute respiratory infections and chronic obstructive pulmonary diseases(WHO, 2014a).

The main objective of this TFI includes the analysis of air quality measurements acquired with the Continuous Air Quality Monitoring Station (EMCCA) located in the city of S.C. de Bariloche. This fixed station continuously records meteorological variables, particulate matter and polluting gases such as: carbon monoxide, nitrogen oxides, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, and ozone.

For a better understanding of the data to analyze, a description of the operating principle of the monitors of the EMCCA is made. The pollutants flow in the EMCCA and the information flow are also detailed in the present work.

Prior to its analysis, the data was validated using the error signals in the records as a reference. The data was analyzed with exploratory graphs made with dynamic tables in Excel and routines developed in Rstudio.

As the monitoring network of Bariloche has only one monitor, the possibility of extending it is analyzed. For this, a description of the operation principle, the limitations and an economic evaluation of sensors required for the construction of a low cost air quality monitor was made.

As a result of this work, patterns have been found in the concentration series of the different air pollutants species. These patterns adjust to a typical urban environment with two rushhours. Vehicular transport emissions were found as the main source of air pollutants.

With an investment of less than US \$ 190.- per monitor (costs of operation and maintenance not included), it is possible to carry out an expansion of the present air quality monitoring network. It must be taken into consideration that the data obtained with them, cannot be used to establish air quality regulations. However, these data will be very useful for the general knowledge of the air quality status and the development of an adequate air quality management system.

Key words: Data Analysis, Air Quality, EMCCA, Low Cost Sensors.

Índice

Introducción	1
1 Objetivos.....	3
2 Generalidades de los contaminantes en la atmósfera	4
2.1 Monóxido de carbono (CO).....	5
2.2 Óxidos de nitrógeno (NOx).....	6
2.3 Dióxido de azufre (SO ₂).....	7
2.4 Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S).....	8
2.5 Ozono (O ₃).....	9
2.6 Material particulado	11
3 Estación de monitoreo continuo de calidad de aire (EMCCA).....	12
3.1 Estación meteorológica	12
3.2 Sensores equipados en la EMCCA	15
3.3 Diagramas de flujo del sistema de muestreo de la EMCCA	26
4 Descripción del sitio de emplazamiento	29
4.1 Sitio de emplazamiento	29
4.2 Clima	30
5 Metodología.....	34
6 Análisis.....	36
6.1 Datos meteorológicos de la estación EMCCA.	36
6.2 Análisis de contaminantes	41
7 Extensión de red de monitoreo con sensores de bajo costo.....	55
7.1 Motivación	55
7.2 Red de monitoreo de calidad de aire	55
7.3 Monitor de calidad de aire de bajo costo	58
7.4 Componentes de un monitor de bajo costo	60
7.5 Propuesta de cronograma de calibración de la red de monitoreo de bajo costo	64
7.6 Presupuesto de construcción de monitores de bajo costo.....	64
8 Discusión y conclusiones finales	66
Referencias	68
Anexo I: Rutinas de Rstudio.....	72
Función para estimar promedios	72
Rutina utilizado para realizar los gráficos de la serie temporal de NO	75
Rutina utilizada para realizar los gráficos interactivos	76

Glosario

Aire Cero	Aire filtrado sin presencia del contaminante a analizar.
CFR	Code of Federal Regulations.
CNPT	Condiciones normales de presión y temperatura (1atm, 25°C).
CO	Monóxido de carbono.
COHb	Carboxihemoglobina.
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles.
CPM _{xx}	Material particulado Continuo (del inglés Continuous Particulate Matter) cuyo diámetro aerodinámico es igual o menor que el valor de referencia en el subíndice: 1, 2.5 o 10 µm.
EMCCA	Estación de Monitoreo Continuo de Calidad de Aire.
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos).
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno.
MACA	Monitor Abierto de Calidad de Aire.
N	Nitrógeno.
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards (Estándares de calidad de aire ambiental de Estados Unidos).
NO	Óxido de nitrógeno.
NO ₂	Dióxido de nitrógeno.
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica).
NO _x	Familia de óxidos de nitrógeno (NO ₂ +NO).
O ₃	Ozono.
PM _{xx}	Material particulado (del inglés Particulate Matter), cuyo diámetro aerodinámico es igual o menor que el valor de referencia en el subíndice: 1, 2.5 o 10 µm
PR _{xx}	Partícula de referencia, cuyo diámetro aerodinámico es igual o menor que el valor de referencia en el subíndice: 1, 2.5 o 10 µm.
SMCA	Sistema de Monitoreo de Calidad de Aire.
SMN	Servicio Meteorológico Nacional.
SO ₂	Dióxido de azufre.
TFI	Trabajo final integrador.
TSP	Siglas en inglés de material particulado suspendido total.
UV	Radiación ultravioleta.
OMS/WHO	Organización Mundial de la Salud (del inglés World Health Organization).
OMM/WMO	Organización Meteorológica Mundial (del inglés World Meteorological Organization).

INTRODUCCIÓN

Una condición de "contaminación del aire o contaminación atmosférica" puede definirse como una situación en la que las sustancias presentes en el aire producen un efecto mensurable en humanos, animales, vegetación o materiales. Esta definición podría incluir cualquier sustancia, ya sea nociva o benigna; en ambos casos implica efectos indeseables (Seinfeld y Pandis, 2006).

Los contaminantes en la atmósfera pueden ser agrupados en dos categorías: *primarios*, si estos son emitidos directamente a la atmósfera, y *secundarios*, si se forman en la atmósfera a partir de la interacción de los contaminantes primarios con componentes de la atmósfera (hidrólisis, oxidación o reacciones fotoquímicas). Los contaminantes primarios son, entre otros: dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado (PM, de sus siglas en inglés) y plomo. Los contaminantes secundarios son, entre otros: oxidantes fotoquímicos (por ejemplo, el ozono), los ácidos sulfúrico, nítrico y sus sales (es decir, los sulfatos y nitratos en forma de aerosoles).

Las fuentes de contaminación atmosférica también pueden ser de origen natural como erupciones volcánicas, polen, resuspensión de polvo terrestre, el spray del mar, la quema de biomasa (incendios) y las reacciones entre las emisiones gaseosas naturales (Seinfeld y Pandis, 2006).

Tradicionalmente, la contaminación del aire ha sido vista como un fenómeno característico solo de los grandes centros urbanos y las regiones industrializadas. Ahora está claro que los centros urbanos densos son solo lugares de emisión de mayor concentración, difundándose además, a escala regional y planetaria. La disminución del ozono estratosférico debido a la presencia de clorofluorocarbonos es un ejemplo de la manifestación de contaminación del aire a escala global (Seinfeld y Pandis, 2006).

La contaminación atmosférica constituye en la actualidad uno de los riesgos ambientales más importantes para la salud de las personas (WHO, 2014a). Debido a que la exposición a contaminantes atmosféricos puede generar enfermedades cardiovasculares, cáncer y el desarrollo o empeoramiento de enfermedades respiratorias, como las infecciones respiratorias agudas y las neumopatías obstructivas crónicas (WHO, 2014a). En 2012 la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó un informe en el que concluye que unas 7 millones de muertes anuales a nivel mundial se pueden atribuir a la contaminación del aire.

Para el control de emisiones se han establecido normas, valores guía o valores de referencia como la Ley Nacional 20.284/73, las National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) de los EE.UU. y los valores guía de la OMS (detallados en la Tabla I). Estos son utilizados como base para proteger la salud pública de los efectos adversos de los contaminantes ambientales y para eliminar o minimizar los contaminantes conocidos o los que se consideran probablemente peligrosos para la salud y el bienestar humano.

Para la mitigación y control de los efectos sobre la salud es necesario realizar trabajos de monitoreo de la concentración de contaminantes, por este motivo se han desarrollado sistemas de gestión de calidad del aire que utilizan redes de monitoreo. Estas se pueden componer de estaciones de monitoreo fijas o móviles equipadas acorde al objetivo que se desea alcanzar, ya sea cumplimiento de leyes, control de emisiones y/o prevención. Por lo general cada estación de monitoreo se encuentra equipada con sensores para medir gases, material particulado y variables meteorológicas.

La Municipalidad de S.C. de Bariloche cuenta con una Estación de Monitoreo Continuo de Calidad de Aire (EMCCA). Esta última fue adquirida en el marco del proyecto del Sistema de medición de partículas en aire y superficie (SIMPAS), debido al fuerte impacto socioeconómico que causó la ceniza volcánica, tras la erupción del Complejo Volcánico Andino Puyehue-Cordón Caulle ocurrida el 4 de junio del 2011.

La EMCCA emplazada en la ciudad de S. C. de Bariloche es un sistema de monitoreo de última generación compuesto por un monitor para el muestreo de material particulado, analizadores de gases como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, ozono, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y una estación meteorológica. Todos estos compuestos son registrados de forma continua. Actualmente la EMCCA es operada y mantenida por personal perteneciente a la Subsecretaría de Medio Ambiente.

Tabla I: Estándares de calidad de aire y valores guía

Contaminante	Promedio sobre	Ley Nacional 20.284 Año 1973	NAAQS ^(a)	OMS ^(b) (Valores Guía)
CO	15 min	50 ppm 10 ppm	35 ppm 9 ppm	100 mg·m ⁻³ (~87.32 ppm)
	30 min			60 mg·m ⁻³ (~52.39 ppm)
	1 h			30 mg·m ⁻³ (~26.19 ppm)
	8 h			10 mg·m ⁻³ (~8.73 ppm)
NO _x ^c (NO ₂)	1 hora	450 ppb	(100) ppb	(0.2) mg·m ⁻³ (~60 ppb)
	8 horas			(50) ppb
	24 horas			
	1 año			
SO ₂	10 min	0.07 mg·m ⁻³ (~30 ppb)	75 ppb 140 ppb 30 ppb	0.5 mg·m ⁻³ (~190 ppm)
	1 hora			0.02 mg·m ⁻³ (~10 ppb)
	24 horas			0.05 mg·m ⁻³ (~20 ppb)
	Promedio mensual			
1 año				
O ₃	1 hora	100 ppb	80 ppb	0.1 mg·m ⁻³ (~50 ppb)
	8 horas			
PM ₁₀	1 año		12 µg·m ⁻³ 35 µg·m ⁻³	20 µg·m ⁻³
	24 horas (percentil 99)			50 µg·m ⁻³
PM _{2.5}	1 año		50 µg·m ⁻³ 150 µg·m ⁻³	10 µg·m ⁻³
	24 horas (percentil 99)			25 µg·m ⁻³
PSu ^(d)	Promedio mensual	150 µg·m ⁻³		
PSed ^(e)	1 mes	1 mg·cm ⁻²		

(a) National Ambient Air Quality Standards (Environmental Protection Agency, USA)

(b) Organización Mundial de la salud

(c) La normativa Argentina ha fijado estándar del aire para la mezcla de monóxido y dióxido de nitrógeno.

(d) Partículas en suspensión

(e) Partículas sedimentables

1 OBJETIVOS

Este proyecto final integrador tiene por objetivo primario el análisis de los datos de calidad de aire muestreados mediante la EMCCA de S. C. de Bariloche. Para alcanzar estos objetivos será necesario adquirir:

- experiencia en el manejo y análisis de bases de datos y,
- conocimientos en el área de instrumental y técnicas de medición de concentraciones de contaminantes en aire y otras variables ambientales importantes relacionadas con el monitoreo de la calidad del aire.

Y como objetivo secundario realizar una evaluación económica para la construcción de un monitor continuo de calidad de aire con sensores de bajo costo para su utilización en la ampliación de la actual red de monitoreo de calidad.

2 GENERALIDADES DE LOS CONTAMINANTES EN LA ATMÓSFERA

La Atmósfera de nuestro planetase encuentra conformada por diferentes compuestos químicos en forma gaseosa, líquida y sólida. Los datos que se analizan en este trabajo son registrados a nivel del suelo, dentro de la tropósfera. La porción de la tropósfera másafectada por la liberación de contaminantes se denomina capa límite atmosférica o capa límite (Fig. 1). La profundidad de la capa límite es variable en espacio y tiempo; normalmente tiene un espesor de 1 - 2 km y bajo condiciones inestables puede llegar a 4 km o más, (Wallace y Hobbs, 2006).

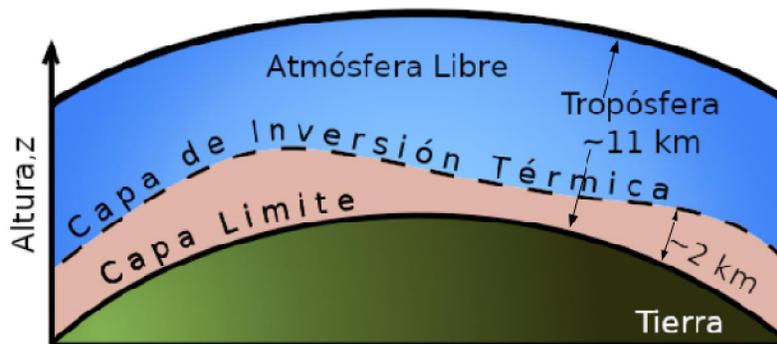


Fig. 1: Sección transversal vertical de la tropósfera que muestra la naturaleza de la capa límite (Wallace & Hobbs, 2006).

El espesor de la capa límite puede variar considerablemente incluso en un período bastante corto de tiempo. Claramente, a mayor espesor de la capa límite, más espacio tienen los contaminantes para “mezclarse”, lo que significa menores niveles de concentración de contaminantes a nivel del suelo (Wallace y Hobbs, 2006).

Dentro de la capa límite, el aire está muy bien mezclado debido a la turbulencia generada en su interacción con la superficie. Por encima, se observa una inversión térmica, es decir una capa, que inhibe la mezcla entre el aire de la capa límite y el de la atmósfera libre. Por lo que los contaminantes emitidos en esta capa quedan mayormente atrapados allí.

La variación del ciclo diurno presenta una marcada influencia en las propiedades y espesor de la capa límite, como se muestra en la Fig. 2. La turbulencia es causada principalmente por el calentamiento de la superficie terrestre debido a la radiación solar y el posterior intercambio de calor entre el suelo y la atmósfera. Por la noche ésta radiación deja de incidir en la tierra, se pierde esta fuente de turbulencia, y la capa límite se vuelve muy estable. Por este motivo la mezcla de la atmósfera solo se lleva a cabo muy cerca de la superficie terrestre. Después del amanecer, la superficie de la tierra nuevamente comienza a calentarse, creando más y más turbulencia. La capa de mezcla aumenta su espesor, hasta que cerca del mediodía la capa límite es ocupada por la capa de mezcla (Wallace y Hobbs, 2006). Es esperable que esta variación diaria de la capa límite genere un ciclo diario en los valores de la concentración de los contaminantes.

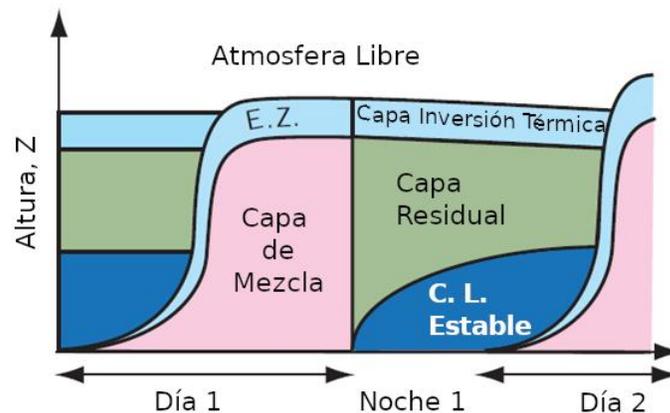


Fig. 2: Sección transversal vertical de la estructura de la capa límite y su evolución típica durante el verano sobre tierra bajo buen tiempo, con cielo despejado de nubes. E.Z. indica la zona de arrastre (Wallace & Hobbs, 2006).

En la siguiente sección se realiza una breve descripción de la fuente y los efectos de los principales contaminantes establecidos por la OMS (Organización Mundial de la Salud) en la guía de calidad de aire (WHO, 2000a) y por la US EPA (de sus siglas en inglés, Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) en Criterias Air Pollutants (U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

2.1 MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

2.1.1 Definición y fuentes principales

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro e inodoro. Es emitido por fuentes naturales y antropogénicas. Las principales fuentes antropogénicas de CO son la combustión incompleta de combustibles de vehículos, sistemas de calefacción, instalaciones industriales, plantas de generación de energía térmica e incineradores (Onursal y Gautam, 1997; U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

2.1.2 Efectos sobre la salud

La exposición al CO reduce la capacidad de la sangre para transportar oxígeno, disminuyendo así el suministro de oxígeno a tejidos y órganos como el corazón (U.S. Environmental Protection Agency, 2015). El CO que se absorbe por los pulmones se une a la hemoglobina para formar carboxihemoglobina (COHb), reduciendo el nivel de oxígeno en la sangre. Dado que se requiere más sangre para abastecer a los tejidos de la misma cantidad de oxígeno el corazón es forzado a trabajar más (Onursal y Gautam, 1997). Particularmente, puede causar isquemia miocárdica (reducción de oxígeno al corazón) en personas que sufren enfermedades cardíacas, a menudo acompañada de dolor en el pecho. Para estas personas, la exposición a corto plazo al CO afecta aún más la ya comprometida capacidad de su cuerpo para responder a las mayores demandas de oxígeno del ejercicio o el esfuerzo. Por lo tanto, las personas con afecciones cardíacas se identifican como las que corren un mayor riesgo a la exposición a CO. Otras poblaciones con riesgo incluyen a las personas con enfermedad pulmonar obstructiva crónica, anemia, diabetes y personas en etapa prenatal o edad avanzada (Onursal y Gautam, 1997; U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

La exposición a altas concentraciones de CO afecta la percepción y el pensamiento, desacelera los reflejos, y puede causar mareos, angina, inconsciencia o la muerte. La exposición a concentraciones de $45 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (~36 ppm en CNPT) durante más de 2 horas afecta la percepción y el pensamiento. Entre dos y cuatro horas de exposición a $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (~160ppm en CNPT) se eleva el nivel de COHb en la sangre entre 10% y 30%, y aumenta la posibilidad de padecer jaquecas. La exposición a $1000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (~800ppm en CNPT) de CO eleva el nivel de COHb en la sangre a más de 30% y causa un rápido incremento del pulso, lo que provoca coma y convulsiones. Una a dos horas de exposición a $1800 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (~1464 ppm en CNPT) resulta en un 40% de COHb en la sangre, lo que puede provocar la muerte(Onursal y Gautam, 1997).

2.2 ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)

2.2.1 Definición y fuentes principales

El NO y NO_2 , son representados colectivamente como NO_x , se encuentran entre las moléculas más importantes en la química atmosférica(Seinfeld y Pandis, 2006). Son producidos por fenómenos naturales como los relámpagos, erupciones volcánicas y la acción bacteriana en el suelo, y además por fuentes antropogénicas como las plantas generadoras de energía térmica, las instalaciones industriales, los sistemas de calefacción, los incineradores y los vehículos. De las fuentes antropogénicas los principales emisores de óxidos de nitrógeno son los vehículos(Onursal y Gautam, 1997), en la Fig. 3 se puede apreciar la proporción y las principales fuentes de las emisiones de NO_x a nivel del suelo o en superficie.

Fuentes de NO_x en superficie

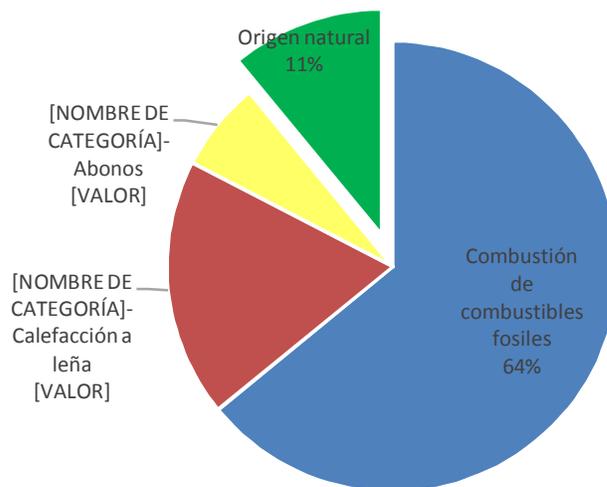


Fig. 3: Fuentes de NO_x en superficie. Las emisiones de NO_x de origen natural son principalmente debidas a incendios forestales y nitrificación debido a actividad biológica en el suelo, y las emisiones de origen antropogénico son principalmente por combustión de combustibles fósiles, quema de biomasa y nitrificación debida al uso de abonos. Gráfico adaptado de (Delmas, Jambert, y Dominique, 1997)

Una vez en la atmósfera, los óxidos de nitrógeno pueden participar en una serie de reacciones (en presencia de radiación ultravioleta) que producen *smog* (de smoke=humo más fog=niebla) fotoquímico. Puede también reaccionar con la humedad del aire y formar ácido nítrico (HNO_3) en forma de aerosol (Onursal y Gautam, 1997; Seinfeld y Pandis, 2006).

En la tropósfera, el NO_2 forma ozono al reaccionar con los hidrocarburos (HC) y carbonos orgánicos volátiles (COVs) (Onursal y Gautam, 1997; Seinfeld y Pandis, 2006). En las capas más altas de la atmósfera reacciona con el monóxido de cloro formando nitrato de cloro y liberando átomos de cloro que destruyen el ozono al reaccionar con el ácido clorhídrico (World Meteorological Organization, 1994; Onursal y Gautam, 1997).

2.2.2 Efectos sobre la salud

La exposición al dióxido de nitrógeno se ha asociado con síntomas respiratorios, especialmente entre niños asmáticos (Onursal y Gautam, 1997; U.S. Environmental Protection Agency, 2015). Estudios epidemiológicos han revelado que los síntomas de bronquitis en niños asmáticos aumentan en relación con la exposición prolongada al NO_2 (WHO, 2014b). El efecto más adverso del NO_2 para la salud se produce en la región de intercambio gaseoso de los pulmones. Las vías superiores se ven menos afectadas por la baja solubilidad del NO_2 en agua. La exposición breve al NO_2 se ha vinculado a enfermedades de las vías respiratorias inferiores en los niños (tos, descarga nasal y dolor de garganta son las más comunes) así como a una mayor sensibilidad al polen y al polvo de las zonas urbanas (Onursal y Gautam, 1997).

2.3 DIÓXIDO DE AZUFRE (SO_2)

2.3.1 Definición y fuentes principales

El SO_2 es un gas estable, no inflamable, no explosivo e incoloro con un olor penetrante en concentraciones superiores a los $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (~3.8 ppm en CNPT). Es extremadamente soluble en agua. El SO_2 es liberado como resultado de la quema de combustibles fósiles que contienen azufre (carbón y petróleo) principalmente en la generación de energía térmica, calefacción, cocción y vehículos (Onursal y Gautam, 1997; WHO, 2014). En la atmósfera, el SO_2 puede convertirse en trióxido de azufre (SO_3) al reaccionar con el oxígeno. El SO_2 y el SO_3 reaccionan con la humedad del aire para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3) y sulfúrico (H_2SO_4), los que pueden ser transportados por el viento cientos de kilómetros antes de precipitar a la tierra en forma de lluvia ácida. También pueden producirse sulfatos a través de la reacción de estos compuestos de azufre con los metales presentes en el material particulado (PM) (Onursal y Gautam, 1997; Ahrens y Henson, 2015).

2.3.2 Efectos sobre la salud

El SO_2 puede afectar al sistema respiratorio, las funciones pulmonares y causar irritación ocular. La inflamación del sistema respiratorio provoca tos, secreción mucosa y agravamiento del asma y la bronquitis crónica; asimismo, aumenta la propensión de las personas a contraer infecciones del sistema respiratorio (Onursal y Gautam, 1997). La OMS afirma que los ingresos hospitalarios por cardiopatías y la mortalidad aumentan en los días en que los niveles de SO_2 son más elevados (WHO, 2014b). Exposiciones de corto plazo de individuos asmáticos a niveles elevados de dióxido de azufre mientras hacen ejercicio con una intensidad moderada puede provocar dificultades respiratorias, acompañadas de síntomas como sibilancias, opresión en el pecho o dificultad para respirar. Los estudios también proporcionan evidencia consistente de una asociación entre la exposición a corto plazo de dióxido de azufre y el aumento de los

síntomas respiratorios en niños, especialmente aquellos con asma o síntomas respiratorios crónicos (U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

2.4 SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S)

2.4.1 Definición y fuentes principales

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro e inflamable con un olor característico a huevos podridos. Es soluble en agua (la solubilidad en agua a 20 °C es de 1 g en 242 ml). En áreas nocontaminadas la concentración de sulfuro de hidrógeno en el aire es muy baja, entre 0.03 (~0.02ppb en CNPT) y 0.1 µg·m⁻³ (~0.07ppb en CNPT)(Chi-Hsin, 2003).

La mayor parte del sulfuro de hidrógeno atmosférico es de origen natural (WHO, 2000a). Se produce sulfuro de hidrógeno naturalmente a través de bacterias anaeróbicas y no específicas que reducen los sulfatos y compuestos orgánicos que contienen azufre. Es liberado principalmente como un gas y se encuentra naturalmente en petróleo crudo, gas natural, gases volcánicos y aguas termales(Chi-Hsin, 2003).

Las actividades humanas pueden liberar al ambiente sulfuro de hidrógeno natural. Por ejemplo, algunos depósitos de gas natural contienen hasta 42% de sulfuro de hidrógeno. En la industria, el sulfuro de hidrógeno se puede formar cada vez que el azufre elemental o los compuestos que contienen azufre entran en contacto con materiales orgánicos a altas temperaturas. El sulfuro de hidrógeno se forma, por ejemplo, en plantas de tratamiento de aguas residuales, en la producción de pulpa de madera usando el método de sulfato, en procesos de extracción de azufre, en la refinación de petróleo y en la industria del curtido. Sin embargo, solo el 10% de las emisiones globales totales de este compuesto son de origen antropogénico(WHO, 2000a).

2.4.2 Efectos sobre la salud

Debido a que el sulfuro de hidrógeno es un gas, la vía principal de exposición es la inhalación. La mayoría de los datos derivan de informes de casos de intoxicación aguda, exposiciones ocupacionales y estudios comunitarios limitados(WHO, 2000b). En la Tabla II se resumen los efectos en la salud que se han observado en humanos después de la exposición al sulfuro de hidrógeno, donde se incluyen los efectos en el sistema respiratorio, ocular, neurológico, cardiovascular, metabólico, reproductivo y muerte. Los efectos en el sistema respiratorio, neurológico y ocular son los puntos más sensibles después de la exposición por inhalación. No hay datos adecuados sobre carcinogenicidad(WHO, 2000b).

Tabla II: Efectos en la salud humana tras la exposición a sulfuro de hidrógeno

Exposición ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Efecto/Observación
0.011	Límite de olor
2.8	Constricción bronquial en asmáticos
5.0	Aumento de las molestias oculares
7 o 14	Aumento de la concentración de lactato sanguíneo, disminución de la actividad citrato sin tasa del músculo esquelético, disminución de la absorción de oxígeno.
5-29	Irritación ocular.
28	Fatiga, pérdida de apetito, dolor de cabeza, irritabilidad, mala memoria, mareos.
>140	Parálisis olfativa.
>560	Dificultad respiratoria.
≥ 700	Muerte.

(WHO, 2000b)

2.5 OZONO (O_3)

2.5.1 Definición y fuentes principales

El ozono es un gas incoloro que se encuentra en dos capas separadas de la atmósfera. El ozono que se encuentra en la estratósfera se forma por la fotólisis del oxígeno o de hidrocarburos que se encuentran naturalmente (U.S. Environmental Protection Agency, 2015; WHO, 2014b). El ozono estratosférico filtra la luz ultravioleta en todo el rango de longitud de onda entre 220 y 320 nm (Fig. 4) protegiendo a los seres vivos de la radiación UV (Baird y Cann, 2014). En la tropósfera, el ozono se forma como resultado de la reacción entre los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y los NO_x con el oxígeno del aire, en presencia de luz solar y a altas temperaturas. El ozono a nivel del suelo es uno de los principales componentes del smog en zonas urbanas.

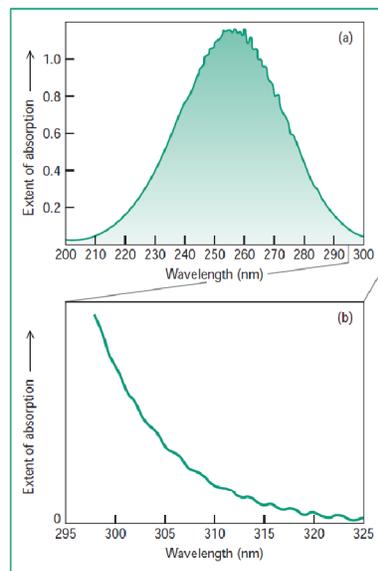


Fig. 4: Espectro de absorción de O₃, (a) de 200 a 300 nm y (b) de 295 a 325 nm. Tener en cuenta que se utilizan diferentes escalas para el grado de absorción en los dos casos, (Baird y Cann, 2014).

Las reacciones que forman ozono a nivel del suelo dependen de las concentraciones absolutas de sus precursores así como de sus concentraciones relativas y de la intensidad de la radiación solar, que presenta variaciones durante el día y de una estación a otra.

Las reacciones de producción del ozono predominan durante el día, por la presencia de la radiación solar y los NO_x. En cambio durante las horas de la madrugada (00:00 a 06:00 am), debido a la ausencia de la radiación solar, no hay producción fotoquímica de ozono troposférico. En este caso, la presencia del ozono está relacionada a una dinámica de transporte y destrucción, del O₃ producido durante el día, a través de reacciones químicas con NO_x y CO. Estos mecanismos dependen en gran medida de las condiciones meteorológicas locales. Cuando el medio es pobre en NO, la oxidación de CO da lugar a la destrucción neta de ozono (Tapia Portugal y Andrade, 2011).

Similarmenete cuando existe NO en exceso en el medio, la destrucción del O₃ se encuentra asociada con el NO presente en la atmósfera. El período de semireacción (tiempo necesario para que la concentración del NO se reduzca a la mitad) es del orden del minuto para las mezclas con una composición inicial aproximada de 10 ppbv y del orden de la decena de segundos con concentraciones del orden de 100 ppbv (Tapia Portugal y Andrade, 2011). Se trata, de una reacción muy rápida que puede considerarse a menudo como instantánea a escala de medio ambiente. En la reacción de oxidación del NO con O₃ se produce una perfecta regulación de un reactivo por otro: si existe ozono en exceso, el NO es totalmente oxidado a NO₂ y queda un residuo de ozono, si por el contrario el NO está presente en exceso, el ozono es totalmente consumido, se forma NO₂ y queda un resto de NO. De esta manera la producción o pérdida de ozono depende críticamente del nivel de las concentraciones de NO y CO (Tapia Portugal y Andrade, 2011).

2.5.2 Efectos sobre la salud

El exceso de ozono puede originar enfermedades pulmonares y causar problemas respiratorios como; asma y reducción de la función pulmonar (WHO, 2014; U.S. Environmental Protection Agency, 2015). Diversos estudios europeos han revelado que con un aumento de 10 µg·m⁻³ (~0.05 ppmv en CNPT) en la concentración de ozono la mortalidad por cardiopatías aumenta un 0.4% (WHO, 2014b).

Las altas concentraciones ambientales de ozono (concentraciones superiores a 100 µg·m⁻³ promedio en 8hs, (WHO, 2000b)) se han asociado con el aumento en la gravedad de enfermedades respiratorias como el asma, el enfisema y la bronquitis, lo que lleva a un mayor uso de medicamentos, ausencias en la escuela, consultas médicas y urgencias, admisiones hospitalarias y mortalidad prematura. La exposición al ozono puede disminuir la capacidad para realizar ejercicio y aumentar la susceptibilidad a la infección respiratoria.

Una exposición de corto plazo (concentraciones superiores a 200 µg·m⁻³ promedio en 1 hora, (WHO, 2000b)) puede causar inflamación del revestimiento de los pulmones, reducción de la función pulmonar y síntomas respiratorios como tos, sibilancias, dolor en el pecho, ardor en el pecho y acortamiento de la respiración. A largo plazo puede contribuir al desarrollo del asma, especialmente entre los niños con ciertas susceptibilidades genéticas y aquellos que realizan

ejercicio al aire libre, y puede dañar permanentemente el tejido pulmonar (U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

2.6 MATERIAL PARTICULADO

2.6.1 Definición y fuentes principales

Material particulado (PM, por sus siglas en inglés) es un término genérico para una amplia clase de sustancias química y físicamente diversas que existen como aerosoles (gotas líquidas o sólidos) en una amplia gama de tamaños. Las partículas se originan a partir de una variedad de fuentes antropogénicas estacionarias y móviles, así como de fuentes naturales como los incendios forestales. Estas pueden emitirse directamente, o pueden formarse en la atmósfera mediante transformaciones de emisiones gaseosas tales como óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Las propiedades químicas y físicas de PM varían mucho con el tiempo, la región, la meteorología y la fuente de emisión. Para fines regulatorios, EPA distingue entre categorías de partículas en función del tamaño y ha establecido estándares para partículas finas y gruesas. PM_{10} , en términos generales, es una abreviatura para partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a $10\ \mu\text{m}$, y representa partículas inhalables lo suficientemente pequeñas como para penetrar en los pulmones.

PM_{10} se compone de una fracción gruesa denominada $\text{PM}_{10-2.5}$ o como partículas gruesas torácicas (es decir, partículas con un diámetro aerodinámico inferior o igual a $10\ \mu\text{m}$ y mayor de $2.5\ \mu\text{m}$) y una fracción fina denominada $\text{PM}_{2.5}$ o partículas finas (es decir, partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a $2.5\ \mu\text{m}$). Las partículas gruesas torácicas se emiten en gran medida como resultado de procesos mecánicos, incendios forestales y quema de residuos sólidos urbanos. Las fuentes importantes incluyen polvo resuspendido (por ejemplo, resuspendido por automóviles, viento, etc.), procesos industriales, operaciones de construcción y demolición, incendios residenciales e incendios forestales. Las partículas finas se forman principalmente por procesos de combustión (por ejemplo, de plantas de energía, motores de gas y diésel, combustión de madera y muchos procesos industriales) y por reacciones atmosféricas de contaminantes gaseosos (U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

2.6.2 Efectos sobre la salud

Existe una estrecha relación cuantitativa entre la exposición a altas concentraciones de partículas (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) y el aumento de la mortalidad o morbilidad diaria y a largo plazo. A la inversa, cuando las concentraciones de partículas pequeñas y finas son reducidas, la mortalidad conexas también desciende, en el supuesto de que otros factores se mantengan sin cambios (WHO, 2014b).

Aunque los trabajos científicos vinculan efectos nocivos para la salud humana con exposición tanto a partículas finas como a partículas gruesas torácicas, la evidencia es mucho más fuerte para los efectos nocivos causados por partículas finas que por partículas gruesas torácicas. Los efectos asociados con la exposición a $\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{10-2.5}$ incluyen mortalidad prematura y agravamiento de enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Tales efectos en la salud se han asociado con la exposición a PM de corto y/o largo plazo. Las exposiciones a $\text{PM}_{2.5}$ también se asocian con una disminución de la función pulmonar, la exacerbación de los síntomas

alérgicos y el aumento de los síntomas respiratorios. Tanto niños, adultos mayores, personas con enfermedades cardíacas y pulmonares preexistentes (incluido el asma) y las personas con un nivel socioeconómico más bajo se consideran entre los grupos más expuestos a los efectos asociados con las exposiciones a PM(U.S. Environmental Protection Agency, 2015).

3 ESTACIÓN DE MONITOREO CONTINUO DE CALIDAD DE AIRE (EMCCA)

La estación de monitoreo continuo de calidad de aire (Fig. 5) instalada en S. C. de Bariloche es parte integral de un sistema de gestión de calidad de aire. La EMCCA se encuentra compuesta por:

- sensores espacialmente ubicados mediante los cuales se realizan muestreos, registro y verificación de parámetros de calidad de aire,
- centro de procesamiento al cual están conectados los monitores y permiten el acceso y control del funcionamiento.

La EMCCA es un sistema de monitoreo fijo emplazado en un área urbana, equipado con una estación meteorológica completa, monitores de monóxido de Carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), ozono (O_3) y material particulado en suspensión, todos ellos certificados según Método Automático de Referencia exigidos por la EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 2016).



Fig. 5: Vista de un modelo EMCCA, elaboración propia.

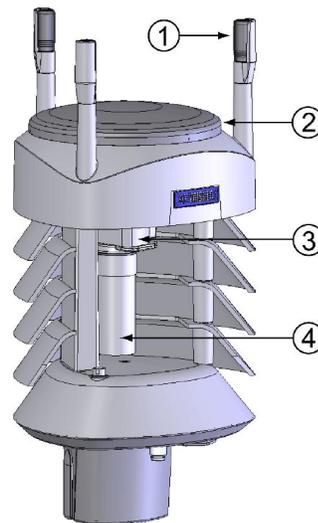


Fig. 6: Vista en corte de la estación meteorológica Vaisala. 1-Sensor de viento; 2-Sensor de precipitación; dentro del módulo PTU 3-Sensor de presión; 4-Sensor de humedad y temperatura (Vaisala, 2012)

3.1 ESTACIÓN METEOROLÓGICA

La EMCCA cuenta con una estación meteorológica marca Vaisala modelo WXT520 (Fig. 6), que registra de manera simultánea presión, temperatura, humedad relativa, precipitación,

velocidad y dirección del viento. Adicionalmente se ha incorporado un Piranómetro para el registro de radiación solar.

Para medir la velocidad y dirección del viento, la estación meteorológica cuenta con el sensor WINDCAP® de Vaisala que utiliza ultrasonido para determinar la velocidad horizontal. La medición de precipitación se basa en el sensor RAINCAP® de Vaisala, que detecta el impacto de las gotas de lluvia. Los sensores de presión, humedad y temperatura se encuentran incorporados en el módulo PTU (Fig. 6).

3.1.1 Principios de medición del módulo PTU (Presión, Temperatura, Humedad)

El módulo PTU contiene sensores capacitivos separados para la medición de presión, temperatura y humedad. El microprocesador del módulo PTU compensa la dependencia de los sensores de presión y humedad con la temperatura.

El módulo PTU Incluye (Vaisala, 2012):

- un sensor de silicio capacitivo BAROCAP® para la medición de presión,
- un sensor de cerámica capacitiva THERMOCAP® para la medición de temperatura del aire y
- un sensor de polímero capacitivo de película delgada HUMICAP 180 para la medición de humedad.

3.1.1.1 Especificaciones técnicas

Barómetro BAROCAP®

Presión barométrica

Rango	600-1100 hPa
Exactitud	±0.5 hPa en 0 a 30 °C (32 a 86 ° F) ±1 hPa en -52 a 60 °C (-60 a 140 ° F)
Resoluciones de salida y unidades	0.1 hPa, 10 Pa, 0.0001 bar 0.1 mmHg, 0.01 inHg

(Vaisala, 2012)

Termómetro THERMOCAP®

Temperatura

Rango	-52 a 60 °C (-60 a 140 °F)
Exactitud del sensor a 20°C	±0.3 °C (±0.5 °F)
Resolución de salida y unidades	0.1 °C, 0.1 °F
Exactitud en función del rango de temperatura (ver Fig. 7)	

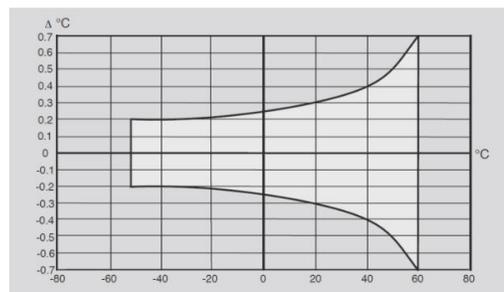


Fig. 7: Rango de respuesta del termómetro THERMOCAP®

(Vaisala, 2012)

Higrómetro HUMICAP®180

Humedad relativa	
Rango	0-100%HR
Exactitud	±3% RH dentro de 0-90% RH ±5% RH a 90-100% salida RH
Resoluciones de salida y unidades	0.1% HR

(Vaisala, 2012)

3.1.2 Principios de medición del sensor de viento

El sensor de viento se encuentra conformado por una matriz de tres transductores ultrasónicos equiespaciados en un plano horizontal. La velocidad del viento y la dirección del viento son determinadas midiendo el tiempo que demora el ultrasonido en viajar desde cada transductor a los otros dos.

El sensor de velocidad de viento mide el tiempo de tránsito (en ambos sentidos) a lo largo de las tres rutas establecidas por la matriz de transductores. Este tiempo de tránsito depende de la velocidad del viento a lo largo de la trayectoria ultrasónica. Para una velocidad de viento nula, los tiempos de tránsito hacia adelante y hacia atrás son los mismos. Con el viento a lo largo de la trayectoria ultrasónica, el tiempo de tránsito contra la dirección del viento aumenta y el tiempo de tránsito a favor de la dirección del viento disminuye (Vaisala, 2012).

3.1.2.1 Especificaciones técnicas

WINDCAP® de Vaisala

Velocidad	
Rango	0-60 m/s
Tiempo de respuesta	250 ms
Exactitud	±3% a 10m/s
Resolución de salida y Unidades	0.1 m/s, 0.1km/h, 0.1 mph, 0.1 nudos
Dirección	
Azimut	0-360°
Tiempo de respuesta	250 ms
Exactitud	±3°
Resolución de salida y unidades	1°

(Vaisala, 2012)

3.1.3 Principio de medición de precipitación

El sensor de precipitación está compuesto por una cubierta de acero y un sensor piezoeléctrico montado en la superficie inferior de la cubierta. El sensor de precipitación detecta el impacto de cada gota de agua. Las señales efectuadas por cada impacto son proporcionales al volumen de las gotas. Por lo tanto, la señal de cada gota puede ser convertida directamente a precipitación acumulada. Se utilizan técnicas avanzadas de filtrado de ruido para filtrar las señales procedentes de fuentes distintas a las gotas de lluvia. La detección de cada gota individual permite el cálculo de cantidad de lluvia y la intensidad (Vaisala, 2012).

3.1.3.1 Especificaciones técnicas

Vaisala RAINCAP®

Precipitación	Acumulada después del último restablecimiento manual o automático
----------------------	---

Resolución de salida y unidades	0.01 mm, 0.001 pulgadas
Exactitud	5%*

* Debido a la naturaleza del fenómeno, las desviaciones causadas por las variaciones espaciales pueden generar cambios en las lecturas de precipitación, especialmente en una escala de tiempo de corto plazo. La especificación de precisión no incluye posibles errores inducidos por el viento (Vaisala, 2012).

3.1.4 Principio de medición del piranómetro

El piranómetro es un detector térmico que mide el cambio de temperatura inducido por la ganancia/pérdida de calor debido a la absorción/emisión de radiación por una superficie negra. El cambio de temperatura se mide en relación con una superficie blanca o el armazón del instrumento. El sensor es una placa térmica y la señal de salida es proporcional a la diferencia de temperatura entre la placa que absorbe energía y la placa que no absorbe o la carcasa del instrumento. La termopila, una matriz anidada de termocuplas, convierte la diferencia de temperatura a una diferencia de voltaje (Brock y Scott J., 2001).

3.1.4.1 Especificaciones técnicas

Piranómetro, LSI LASTEM, MOD: DPA855

Principio de Funcionamiento	Termopila
Clasificación ISO 9060	Primera clase
Rango de medición	0 a 1500 W/m ²
Rango espectral	300 a 3000 nm
Sensibilidad	30 a 45 μV/W/m ²
Incertidumbre alcanzable 95% nivel confidencial (totales diarios)	± 5 %
Rango de Irradiación	0 a 2000 W/m ²
Tiempo de respuesta 95% (s)	27 s
Desplazamiento cero: cambio térmico W/m² (5 °C/h)	± 4 W/m ²
Error direccional (acimut + coseno) W/m² (a 1000 W/m²) 0<θ<80°	± 20 W/m ²
No linealidad % (a 1000 W/m²)	< ± 1 %
Estabilidad (% cambio/años)	< ± 1,5 %
Temperatura de respuesta (rango 50K)	< ± 4 % (-10 a +40 °C)
Temperatura de operación	-40 a +80°C

(LSI Lastem srl, 2014)

3.2 SENSORES EQUIPADOS EN LA EMCCA

Los sensores con los que está equipada la EMCCA son de marca Environnement S.A con métodos de referencia de la US EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 2016).

3.2.1 Monitor de Monóxido de Carbono (CO)

Mide en forma continua la concentración de monóxido de carbono en la atmósfera. De manera opcional puede medir también Dióxido de Carbono CO₂ y Metano CH₄.

3.2.1.1 Principio de Funcionamiento

El espectro de absorción de monóxido de carbono (ver Fig. 8) es máximo a una longitud de onda de 4.67 μm, que corresponde al espectro seleccionado por un filtro óptico.

El módulo funciona según el principio de absorción infrarroja de acuerdo con la ley de Beer-Lambert.

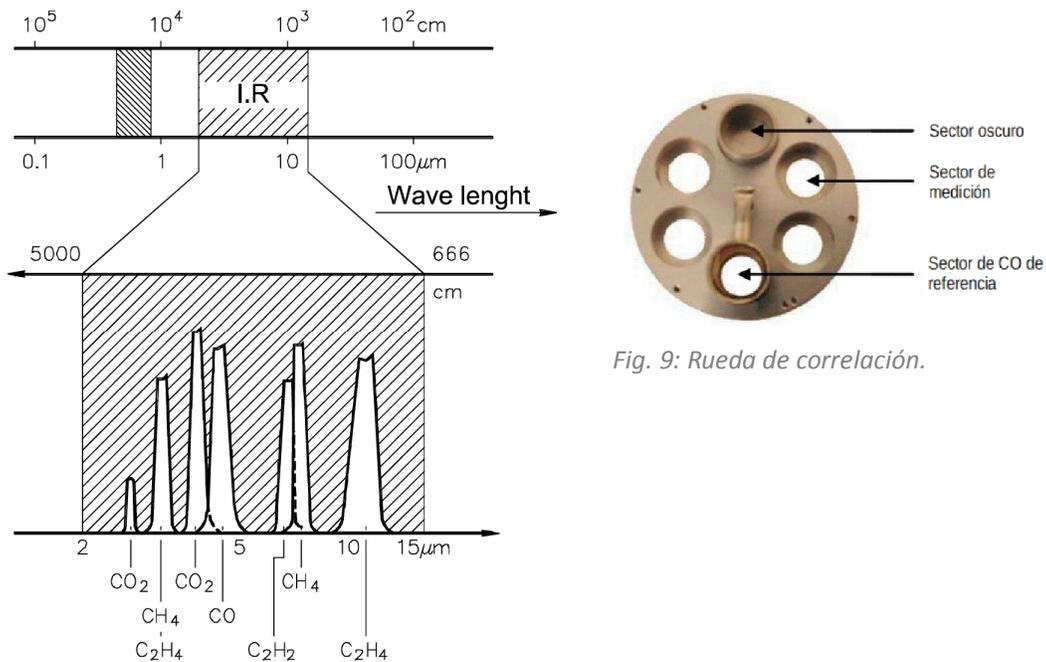


Fig. 8: Espectro de absorción de varios gases en el rango del infrarrojo, (Environnement.sa, 2011c, 2011b)

Como el espectro de absorción no es continuo, el filtro óptico se combina con una rueda de correlación (ver Fig. 9) que está asociada al filtro óptico, lo que lleva a una medición selectiva del gas a analizar, eliminando la interferencia de los gases cuyos espectros de absorción están muy cerca del CO, representado en la Fig. 8.

Como se representa en la Fig. 10, el aire con CO ingresa al sistema de muestreo aspirado por una bomba colocada al final del circuito. El aire es filtrado antes de ingresar a la cámara de medición, con el fin de evitar el ingreso del material particulado a la misma.

Dentro de la cámara de medición se encuentra un emisor de radiación infrarrojo. La radiación generada por el emisor infrarrojo pasa sucesivamente a través de la rueda de correlación, el filtro óptico de banda estrecha y la cámara de medición antes de alcanzar el detector de infrarrojos.

Un motor hace girar la rueda a una velocidad de 2206 rpm. Durante una rotación, la radiación del emisor pasa sucesivamente a tres sectores diferentes de la rueda de correlación:

- primer sector opaco
- segundo sector vacío
- tercer sector que incluye una celda llena de CO.

Esto genera tres señales electrónicas:

- señal oscura: correspondiente a la supresión total de la radiación infrarroja incidente en el sector opaco.
- señal de medición 1: correspondiente al paso a través de la parte vacía de la rueda y a través del banco óptico. En este caso el detector recibe la radiación correspondiente a la concentración presente dentro del blanco óptico.

- señal de medición 2: correspondiente al paso de la radiación infrarroja incidente a través de la celda llena de alta concentración de CO.

Los cambios de absorción por radiación infrarroja se miden con un fotodetector rápido de PbSe enfriado a -30 °C utilizando una celda Peltier (Detector IR) con el fin de reducir el ruido antes de la amplificación electrónica.

La señal de salida del preamplificador es aplicada al convertidor analógico-digital, que es la interfaz entre el detector y el sistema de procesamiento.

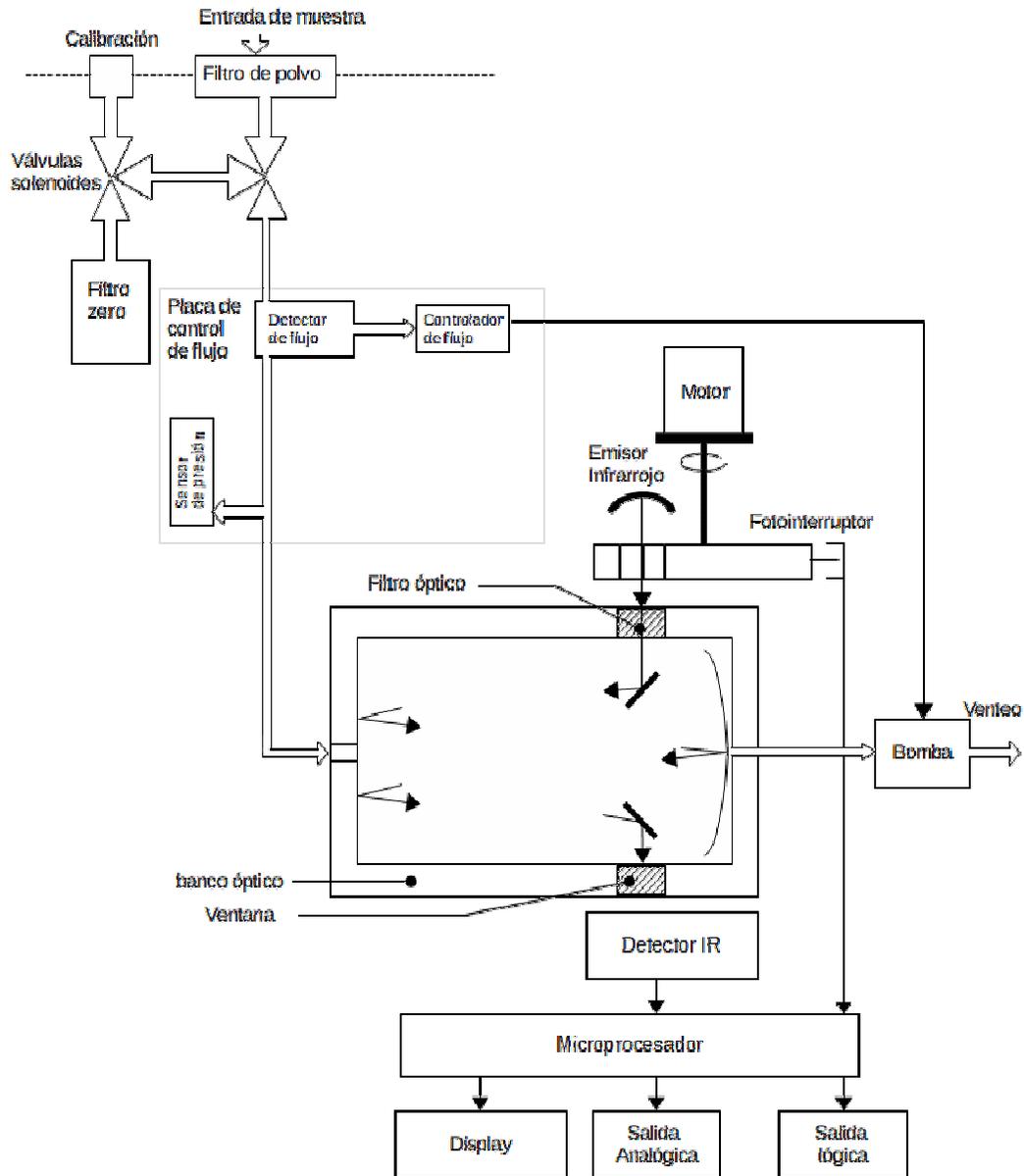


Fig. 10: Diagrama general del principio de medición de CO, (Environnement s.a., 2011d, 2011b)

3.2.1.2 Especificaciones técnicas y certificaciones

Módulo CO12M

Rango de medida:	0-200 ppm o rangos seleccionables a pedido
Ruido(σ):	0.025 ppm
Límite de detección(2σ):	0.05 ppm
Tiempo de respuesta:	automático y programable (mínimo 30 segundos)
Deriva de cero:	± 0.2 ppm/15 días con corrección automática a través de microprocesador con filtro cero interno
Deriva de Span:	< 1 % en escala completa /15 días en rango de 50ppm
Linealidad:	± 1 % del fondo de escala
Rango de temperatura:	5-40 °C
Caudal:	1 lpm

(Environnement s.a., 2011d, 2011b)

Normas:

ISO 4224. "Determinación de la concentración de monóxido de carbono en aire ambiente por el método de espectrofotometría infrarroja no dispersiva".

EN 14626:2012. "Calidad de aire ambiente. Método estándar para la medición de la concentración de monóxido de carbono por medio de espectrofotometría de Infrarrojo No Dispersivo NDIR".

Certificaciones:

Estados Unidos: Método Automático de Referencia RFCA-206-147.

Alemania: TÜV No. 936/21206773/B, de acuerdo a EN 14626 y VDI 4202 Blatt 1.

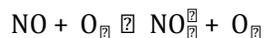
Rusia: Gosstandard KZ.02.02.01323.2008.

3.2.2 Analizador de Óxidos de nitrógeno (NO_x)

Este módulo analizador mide en forma directa y continua monóxido de nitrógeno (NO) y óxidos de nitrógeno totales (NO_x) y mide en forma indirecta dióxido de nitrógeno (NO_2); que se obtiene como la resta entre NO_x y NO .

3.2.2.1 Principio de Funcionamiento

La quimioluminiscencia es una técnica analítica basada en la medición de la cantidad de luz generada por una reacción química. El analizador de óxidos de nitrógeno (NO_x) utiliza este principio a partir de la reacción de oxidación de la molécula de óxido de nitrógeno (NO) con el ozono (O_3):

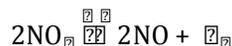


Al retornar a su estado electrónico fundamental la molécula excitada de NO_2^* emite radiación luminosa en un espectro entre 600 y 1200 nm :



La cámara de reacción está separada del detector por un filtro óptico, que selecciona solo la radiación de longitudes de onda superiores a 610 nm, eliminando de este modo las interferencias debido a hidrocarburos. La medición de la radiación es realizada mediante un fotomultiplicador y la señal eléctrica que entrega se amplifica y es digitalizada para luego ser tratada por el microprocesador.

Para medir NO_2 utilizando el método de quimioluminiscencia, este debe transformarse primero en NO . Para esto se usa un horno de molibdeno, en el cual se lleva a cabo esta reducción de acuerdo con la siguiente reacción:



El muestreo es realizado en tres ciclos (Fig. 11):

- Ciclo de referencia: la muestra se conduce a una cámara de pre-reacción en la cual se mezcla con ozono. Las moléculas de NO contenidas en el gas son oxidadas a NO₂ antes de entrar en la cámara de reacción. La señal medida sin quimioluminiscencia por el fotomultiplicador, puede considerarse como medición de "aire cero" y usarse como señal de referencia.
- Ciclo NO: la muestra se conduce directamente a la cámara de medición donde se lleva a cabo la oxidación del NO por el ozono. La señal medida por el fotomultiplicador es proporcional al número de moléculas de NO contenidas en la muestra.
- Ciclo NO_x: la muestra fluye a través del horno convertidor; luego se mezcla con ozono dentro de la cámara de reacción. La señal medida por el fotomultiplicador es proporcional al número de moléculas de NO y NO₂ (a partir de NO) contenidas en la muestra.

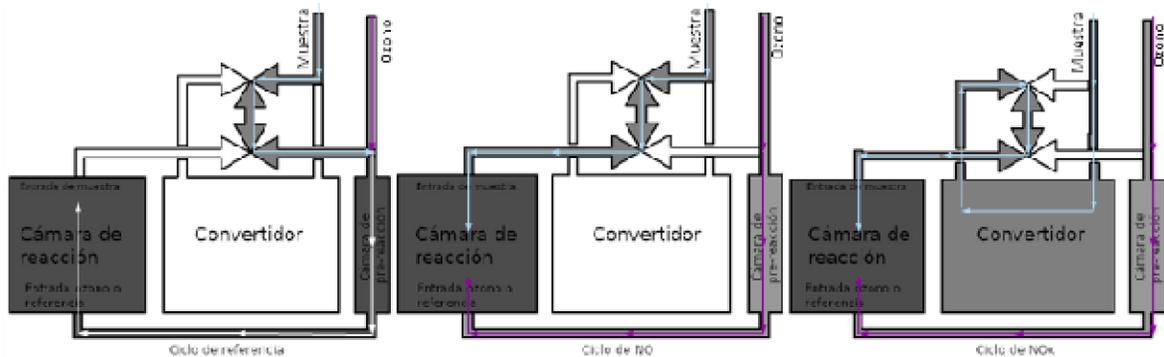


Fig. 11: Ciclos de muestreo del módulo AC32MA en celeste muestra, en blanco mezcla de muestra y ozono y en violeta ozono (Environnement.sa, 2012).

El ozono necesario para la reacción de quimioluminiscencia es proporcionada por un generador de ozono de descarga que se encuentra incluido en el equipo de medición (Environnement.sa, 2012).

3.2.2.2 Especificaciones técnicas y certificaciones

Módulo AC32M

Rango de medida:	0-20 ppm o rangos seleccionables por el usuario
Ruido (σ):	0.2 ppb
Límite de detección (2σ):	0.4 ppb
Tiempo de respuesta (0-90%):	automático y programable (mínimo 30 segundos)
Deriva de cero:	<1 ppb / 24 h
Deriva de Span:	< 1 % / 7 días
Linealidad:	± 1 % del fondo de escala
Rango de temperatura:	5-40 °C
Caudal:	0.7 lpm para Muestra y 0.06 lpm para Ozono
Generador de ozono:	Interno con caudal de ozono de 0.06 lpm
Presión y Temperatura:	Compensación automática

(Environnement s.a., 2012)

Normas:

ISO 7996 "Determinación de la concentración másica de óxidos de nitrógeno por el método de Quimioluminiscencia".

EN 14211:2005 "Calidad de aire ambiente. Método estándar para la medición de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por medio de Quimioluminiscencia".

Certificaciones:

Estados Unidos:Método Automático de Referencia RFNA-0202-146.

Francia:INERIS, DRC-01-23445-AIRE N°245E-DGu/DR.

Alemania: TÜV-Report: 936/21205818/C. 2007-04-20, Nr 75, S.4139-4140.

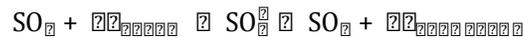
Rusia:Gosstandard KZ.02.02.01320.2008.

3.2.3 Analizador de Dióxido de Azufre (SO₂)

Este equipo mide en forma continua Dióxido de Azufre en niveles de concentración del orden de ppb. Con el convertidor de H₂S instalado, es posible medir H₂S o cíclicamente SO₂/H₂S.

3.2.3.1 Principio de Funcionamiento

El analizador emplea el principio de fluorescencia de dióxido de azufre como principio de funcionamiento. El método consiste en irradiar las moléculas de SO₂ con radiación UV (214 nm) logrando que entren en un estado de excitación para posteriormente decaer. En el proceso de decaimiento el SO₂ emite radiación con longitudes de onda entre 240 a 410 nm como se indica en la siguiente reacción:



Para eliminar interferencia, la radiación fluorescente emitida por el SO₂, es filtrada ópticamente entre 300 y 400 nm. Esta fluorescencia es detectada por el tubo fotomultiplicador ubicado cerca de la cámara de reacción.

La intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración de SO₂ (Environnement s.a., 2012; Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2010).

Opción de medición de H₂S

El Analizador de dióxido de azufre cuenta con un filtro de SO₂ y un módulo convertidor por oxidación de H₂S a SO₂ el cual es posteriormente medido con el mismo método descrito para el dióxido de azufre.

El convertidor está compuesto por un tubo PYREX que contiene el elemento convertidor a una temperatura aproximada de 340°C, en este medio las moléculas de H₂S son oxidadas a SO₂ (Environnement s.a., 2011a).

3.2.3.2 Especificaciones técnicas y certificaciones

Módulo ACF22M

Rango de medida:	0.10-1 ppm o rangos seleccionables por el usuario
Ruido(σ):	0.5 ppb o 0.0005 ppm
Límite de detección(2σ):	<1 ppb o <0.001ppm
Tiempo de respuesta:	automático y programable (mínimo 10 segundos)
Deriva de cero:	< 1 ppb / 24 h en operación
Deriva de Span:	< 1 % / 24 h
Linealidad:	± 1 % del fondo de escala
Influencia de la temp:	0.3 ppb/°C
Rango de temperatura:	5-40 °C
Caudal:	0.3 lpm para Muestra

(Environnement s.a., 2011e)

Normas:

ISO 10498. "Determinación de la concentración másica de dióxido de azufre mediante el método de fluorescencia ultravioleta".

EN 14212:2013. "Calidad de aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia de ultravioleta".

VDI 4202. "Criterios de desempeño para las pruebas de rendimiento de los sistemas automáticos de medición de contaminantes en aire ambiente".

Certificaciones:

Estados Unidos: Método Automático de Equivalencia EQSA-0802-149.

Alemania: TÜV-Report: 936/21206773/C.

3.2.4 Analizador de Ozono (O_3)

Este módulo mide en forma continua la concentración de Ozono en aire.

3.2.4.1 Principio de Funcionamiento

En la Fig. 12 se presenta un esquema del proceso de muestreo de esta técnica, que se basa en la propiedad del ozono de absorber la radiación ultravioleta en un rango entre 200 a 300 nm (ver Fig. 4 en la sección 2.5.1).

Esta técnica compara la intensidad de radiación medida en una cámara con aire filtrado de ozono (flechas verdes en la Fig. 12) con una muestra de aire ambiente (flechas celestes en la Fig. 12). El proceso de medición consiste en llenar la cámara con una muestra de aire filtrado de ozono y medir la radiación absorbida. Luego repite el procedimiento con la muestra de aire. La diferencia entre las intensidades de radiación medidas es proporcional a la concentración de Ozono en el aire (Environnement s.a., 2011g; Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2010).

La concentración del gas se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\alpha L C} \quad (\text{Condiciones estándar de presión y temperatura})$$

Con:

I: La intensidad de la luz después de la absorción

I_0 : La intensidad de la luz antes de la absorción

α : Coeficiente de Absorción del O_3 a determinada longitud de onda

L: Longitud de la celda o tubo de absorción

C: concentración del gas absorbente (O_3)

3.2.5 Analizador de Material particulado (PM)

La concentración de material particulado en suspensión es registrada a través de un analizador de material particulado Modelo MP101M. Este sensor utiliza tecnología de atenuación beta no destructiva para medir material particulado en aire. El instrumento tiene la capacidad de realizar dos tipos de monitoreo en simultáneo:

- 1) medición discreta de la concentración de PM a través del principio de atenuación beta, registrando la concentración de material particulado suspendido total (de sus siglas en inglés, TSP), material particulado de diámetro igual o menor a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10} de sus siglas en inglés), material particulado de diámetro igual o menor a $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$ de sus siglas en inglés) y material particulado de diámetro igual o menor a $1\ \mu\text{m}$ (PM_1 de sus siglas en inglés).
- 2) medición continua de TSP, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 mediante tecnología óptica de la concentración másica ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en caso de disponer del módulo complementario CPM.

3.2.5.1 Principio de Funcionamiento

El aire ingresa al sistema mediante una bomba de succión. Este atraviesa un filtro de fibra de vidrio (la cinta que sale de ítem (5) y llega a ítem (6) en la Fig. 13). Las partículas acumuladas en el filtro son expuestas a radiación beta de bajo nivel (ítem (3) en la Fig. 13). A medida que aumenta la cantidad de material depositado, la intensidad de la radiación beta que atraviesa la muestra disminuye. Esta es detectada con un contador Geiger-Muller (ítem (4) en la Fig. 13), que genera una señal eléctrica proporcional a la masa acumulada. La concentración se calcula a partir del aumento temporal de la masa de partículas y el caudal de aire que circula a través del filtro (Environnement s.a., 2011f; Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2010).

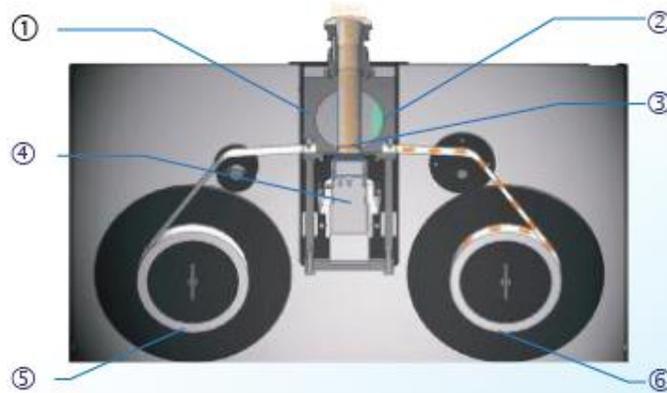


Fig. 13: 1) Soporte de la fuente; 2) Fuente de radiación Beta C14; 3) Deposición de polvo; 4) Contador Geiger-Muller; 5) Rodillo de descarga de filtro; 6) Rodillo receptor del filtro (Environnement s.a., 2017).

3.2.5.2 Principio de medición módulo CPM (Material particulado continuo)

El módulo CPM es un analizador óptico (Fig. 14) utilizado para contar y calcular la concentración de masa de las partículas en una muestra de forma continua en tiempo real. Este es un módulo complementario a la medición secuencial del módulo MP101M.

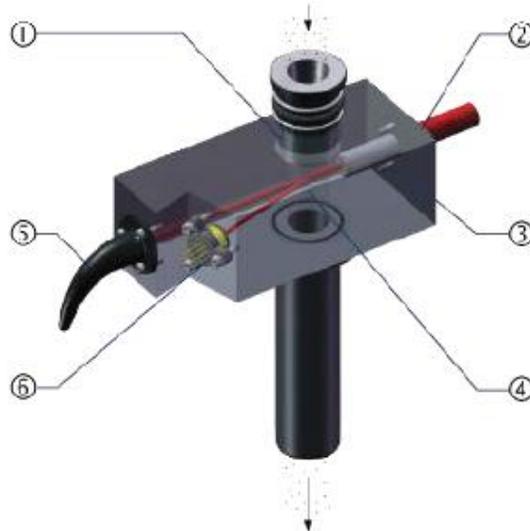


Fig. 14: 1) Tubo de muestreo; 2) Diodo Láser; 3) Diafragma; 4) Haz Láser; 5) Trampa de luz; 6) Foto detector (Environnement s.a, 2017).

Cada vez que una partícula atraviesa el haz láser y dispersa la luz, el foto detector (ubicado a 15° del haz láser incidente, ítem (6) de la Fig. 14) mide la intensidad de la luz dispersada. La intensidad de luz dispersada es proporcional al tamaño de las partículas (cuanto mayor es el tamaño de la partícula, la intensidad de la luz dispersada será mayor).

Para convertir el número de partículas detectadas en unidades de concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), se aplica una relación que tiene en cuenta el volumen de aire de la muestra, el número de partículas considerando el rango de tamaño (indicado en número por unidad de volumen) y un factor de calibración.

Este factor de calibración es calculado cada vez que el instrumento MP101M realiza una nueva medición utilizado para ajustar la densidad promedio de material acumulado en el filtro. Este último parámetro es utilizado por la unidad de concentración del módulo CPM para determinar la concentración en aire, hasta que la siguiente medición por atenuación beta es realizada (Environnement.s.a, 2011c).

Cada rango de tamaño se ha definido en laboratorio utilizando muestras estándar para partículas de referencia menores a 1, 2.5 y 10 μm (PR_1 , $\text{PR}_{2.5}$ y PR_{10} respectivamente) (Environnement s.a., 2011c).

3.2.5.3 Especificaciones técnicas y certificaciones

Módulo MP101M

Rango de medida:	0-10 mg·m ⁻³
Resolución:	0.1 µg·m ⁻³
Límite de detección:	0.5 µg·m ⁻³ (promedio 24h con entrada PM ₁₀), según ciclo y caudal
Ciclo de medición:	½; 1; 2; 3; 6; 12; 24 horas, seleccionable por el usuario hasta 96 horas
Fuente Beta β:	Carbono 14 C ₁₄ sellada de muy baja actividad: 1.6 MBq +/- 15%
Caudal de muestreo:	hasta 1.5 m ³ /h (25 lpm), seleccionable por el usuario
Tipo de detector:	Contador Geiger-Müller de alto rendimiento
Filtro estándar:	Rollo de cinta de fibra de vidrio (35 mm de ancho x 30 m de largo). Suficiente para 1.200 muestras (>3 años de mediciones diarias)

Módulo óptico PM para monitoreo continuo (CMP)

Tecnología:	Dispersión de luz (light scattering)
Máx. número de partículas contabilizadas:	200000 partículas / cm ³
Fuente de luz:	Diodo láser rojo visible
Precisión:	± 5% (comparado con el método de referencia a lo largo de 24 horas)
Resolución temporal:	1 segundo

(Environnement s.a., 2011f)

Normas:

ISO 10473. "Determinación de la masa de material particulado en un medio filtrante por el método de atenuación de radiación Beta".

EN 12341:1999. "Calidad de aire ambiente. Determinación de la fracción PM₁₀ de la materia particulada en suspensión".

EN 14907:2005. "Calidad de aire ambiente. Método de referencia de medición por gravimetría de la fracción másica de PM_{2.5} de material particulado en suspensión".

Certificaciones:

Estados Unidos: PM₁₀:US-EPA (EQPM-0404-151)

PM_{2.5}:US-EPA (EQPM-1013-211)

Unión Europea: PM₁₀:EN 12341 (I-CNR 087/2004, F-LCSQA)

PM_{2.5}:EN 14907 (F-LCSQA)

Rusia: GOSSTANDART, 1787

Italia: Certificación CNR de equivalencia EN 12341 n°87/2004

España: Ministerio de Industria y Energía 194-94

Polonia: PIBJOR D- 8997

3.3 DIAGRAMAS DE FLUJO DEL SISTEMA DE MUESTREO DE LA EMCCA

3.3.1 Circulación de la muestra en la EMCCA

Como se puede observar en el diagrama de flujo de la Fig. 15, la muestra ingresa a la EMCCA por dos puntos, uno es el canal de muestreo de especies gaseosas (CO , NO_x , SO_2 , H_2S , O_3) y el otro un cabezal específico para el muestreo de material particulado.

La muestra de aire ingresa a un manifold, el cual la distribuye para que circule por los módulos analizadores de CO , NO_x , $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ y O_3 . El segundo punto de ingreso de muestra solo alimenta los módulos para análisis de material particulado. Estos se encuentran conectados en serie, siendo el primero el módulo que registra el material particulado de forma continua en tiempo real y el segundo el que realiza la medición por medio de atenuación beta. Una vez analizado, el aire es devuelto a la atmósfera.

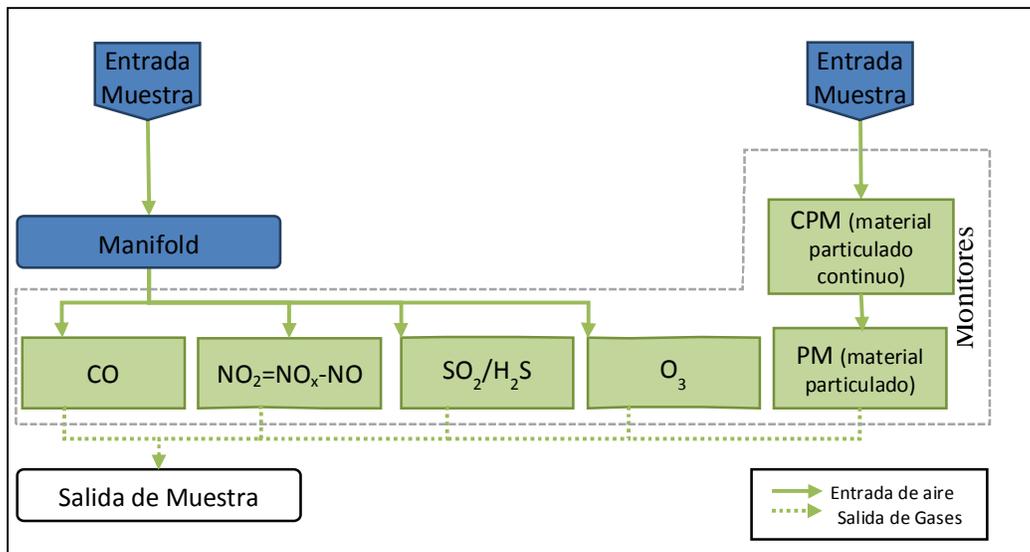


Fig. 15: Diagrama de flujo de operación de la EMCCA de S. C. de Bariloche.

3.3.2 Circulación del gas de calibración

Los analizadores de CO , NO_x , $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ y O_3 son calibrados mensualmente como se observa en el diagrama de flujo de la Fig. 16. Los módulos para medición de material particulado MP101M y CMP son calibrados por el fabricante y una vez puesto en funcionamiento el equipo no requiere de calibración manual.

La calibración de los gases se realiza en etapas y de forma individual para cada monitor de gas:

1. Se prepara el modulo a calibrar (se programa mediante el tablero frontal del equipo).
2. Se prepara el calibrador para hacer circular aire cero por el equipo que será calibrado. Esta etapa es realizada para garantizar que a la hora de circular el gas patrón, éste no se contamine.
3. Se reconfigura el calibrador para que éste circule el gas patrón correspondiente al módulo a calibrar. Se utiliza un gas mixto certificado, almacenado en cilindros en un compartimento de la EMCCA (en la Tabla III y Tabla IV se detalla la composición de los

gases patrón). Durante la circulación del gas patrón el equipo debe reportar la concentración según indique la etiqueta del cilindro, de no ser así, con los valores reportados en pantalla se establece una constante de calibración la cual se ingresa en el equipo. Esta operación se repite hasta que el reporte en pantalla del equipo sea igual a la concentración del gas patrón de forma constante.

4. Antes de finalizar el proceso de calibración se vuelve a hacer circular aire cero hasta que el equipo reporta concentración nula, con el fin de evitar que el gas patrón influya en las lecturas de calidad de aire.

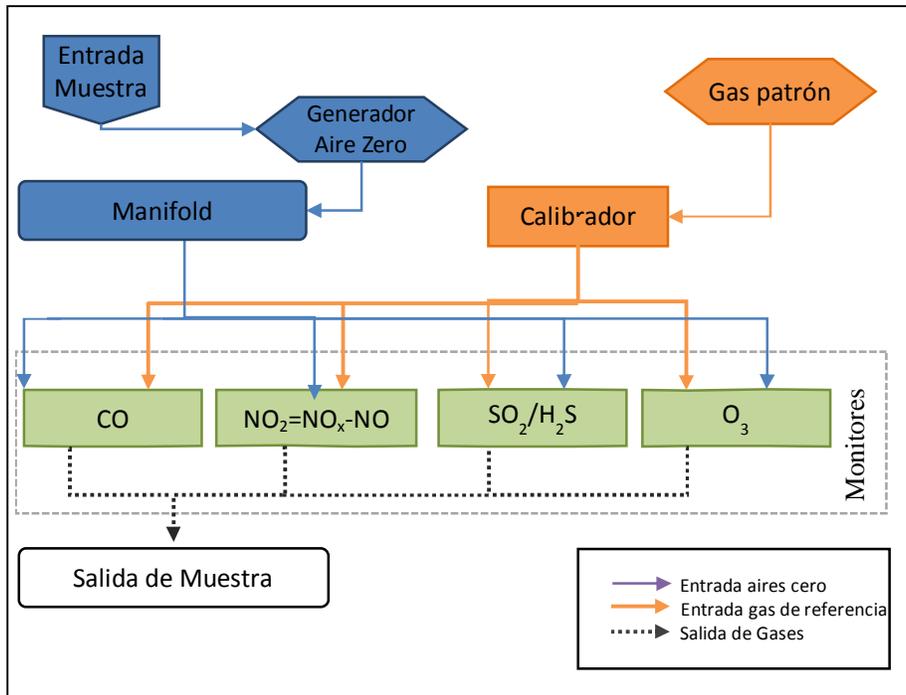


Fig. 16: Diagrama de flujo de calibrado de la EMCCA de S.C. de Bariloche.

Tabla III: Etiqueta EPA Protocolo Standard, gas patrón del Cilindro 1

Componente	Concentración (ppm)	Precisión
NO _x	51.45	±1.4%
SO ₂	20.36	±1.0%
NO	51.56	±1.4%
CO	990.0	±0.9%
N	Balance	

Tabla IV: Etiqueta EPA Protocolo Standard, gas patrón del Cilindro 2

Componente	Concentración (ppm)	Precisión
H ₂ S	50.24	±2%
N	Balance	

3.3.3 Flujo de la información

Las señales generadas por cada módulo son enviadas a una computadora instalada dentro de la EMCCA (Fig. 17), a la cual el personal a cargo tiene acceso directo o remoto desde el centro de control ubicado en la Subsecretaría de Medio Ambiente. Los datos son validados y almacenados de forma definitiva en la computadora de las oficinas de la Subsecretaría de Medio Ambiente de la Municipalidad de S.C. de Bariloche.

Los datos son validados de forma manual utilizando como referencia las señales de error de los respectivos equipos.

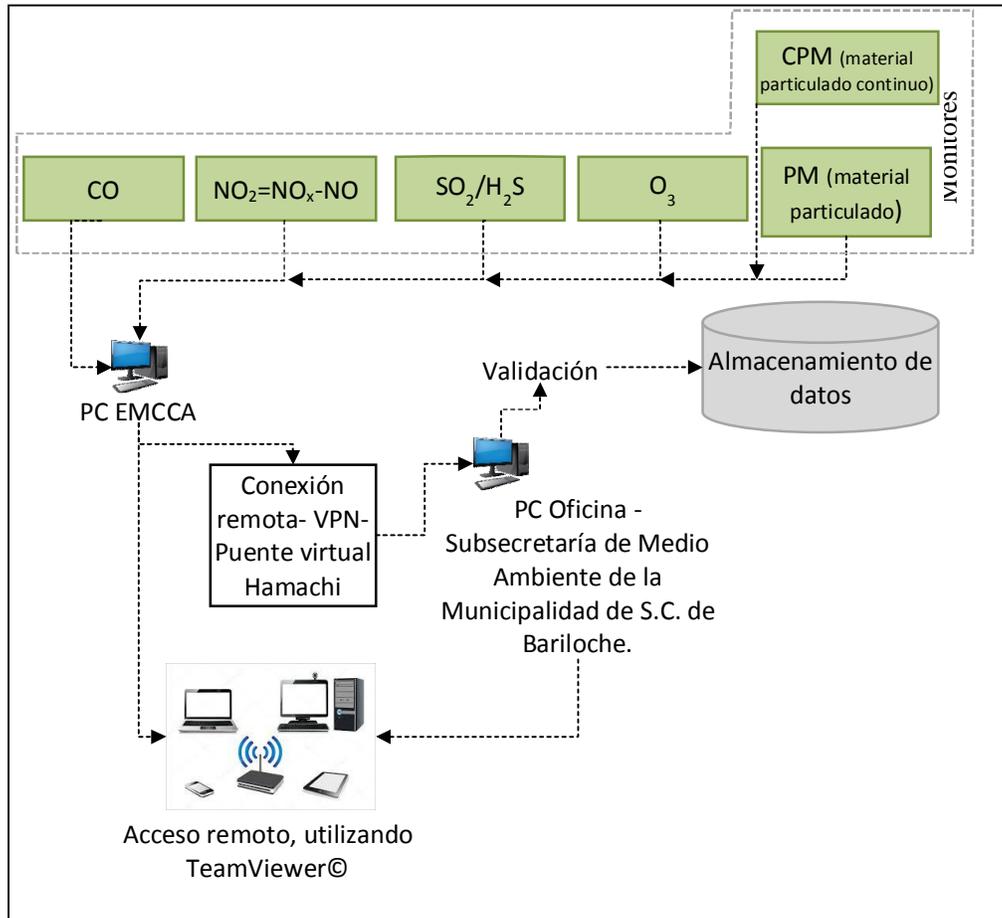


Fig. 17: Diagrama de flujo de información de la EMCCA de S.C. de Bariloche.

4 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE EMPLAZAMIENTO

4.1 SITIO DE EMPLAZAMIENTO

La EMCCA, se encuentra en la ciudad de S. C. de Bariloche, provincia de Río Negro, Argentina. La ciudad se sitúa en la costa del lago Nahuel Huapi, con un ejido urbano que se despliega en la margen sur del lago, extendiéndose longitudinalmente más de 35 km con una superficie superior a 22.000 ha, (Pereyra, 2007). Se encuentra enmarcado por el Parque Nacional Nahuel Huapi que abarca 7.300 km².

El emplazamiento de la EMCCA fue definido por la Secretaría de Desarrollo Estratégico (actualmente Secretaría de Desarrollo Urbano) con el asesoramiento de INVAP S.E. Luego de definida la ubicación, la Subsecretaría de Medio Ambiente de la ciudad fue incorporada al equipo de trabajo quedando a cargo de la operación de la EMCCA.

El criterio para la selección del sitio fue que sea cercano al centro de la ciudad, que reflejase lo mejor posible la contaminación de tipo urbana y vehicular, y que además sea un terreno privado pero de dominio público, para contar con un sitio controlado y al mismo tiempo evitar el pago de un alquiler por el espacio.

Finalmente la EMCCA fue emplazada entre las calles Isidoro Ruiz Moreno y Domingo Faustino Sarmiento en un lote perteneciente a Parques Nacionales (Fig. 18).

Respetando el criterio, la EMCCA está dentro de un paisaje urbano en un lote rodeado por arboledas y edificios. Las calles Ruíz Moreno, Vice. Alte. O'Connor y Sarmiento son transitadas con baja o media frecuencia, y la Av. 12 de Octubre y la calle Bartolomé Mitre son transitadas con media a alta frecuencia.

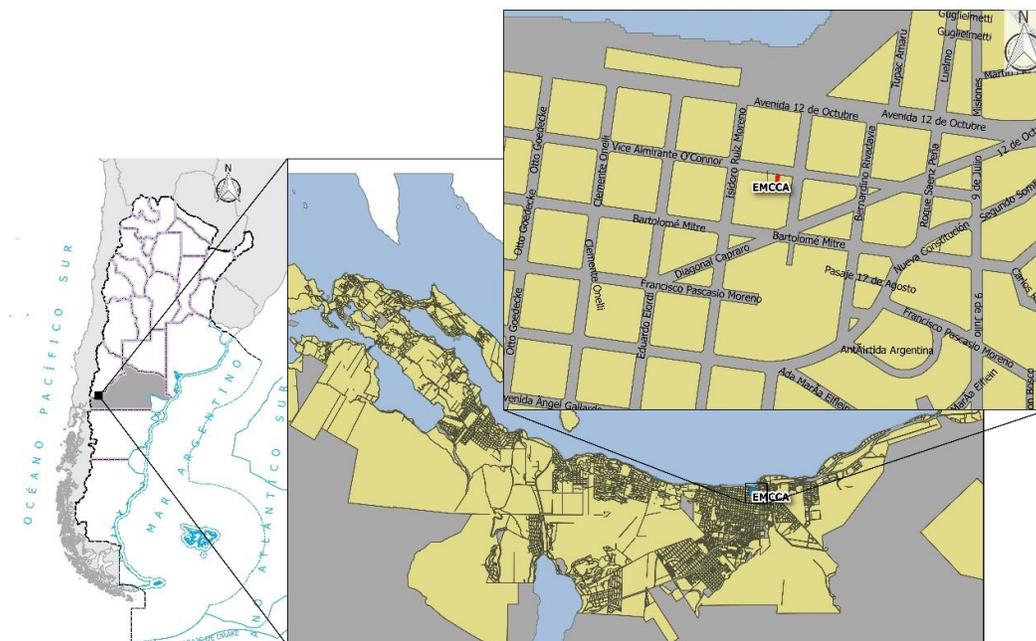


Fig. 18: Emplazamiento de la estación de monitoreo continuo de calidad de aire. Realizado con (QGIS Development Team, 2009) con bases de datos del Instituto Geográfico Nacional (IGN, 2012), ©OpenStreetMapy callejero de la municipalidad de S. C. de Bariloche.

4.2 CLIMA

La ciudad de S. C. de Bariloche se encuentra ubicada en el noroeste de la Patagonia. Las precipitaciones de esta región están influenciadas principalmente por el ingreso de aire húmedo desde el océano Pacífico promovido por los vientos predominantes del oeste. La humedad transportada por las masas de aire es descargada en la región en forma de precipitaciones producidas principalmente por el ascenso orográfico debido a la presencia de la Cordillera de los Andes. Se observa un marcado gradiente horizontal que presenta desde precipitaciones tan abundantes como 3000 mm anuales, en la zona de cordillera, hasta precipitaciones anuales por debajo de los 200 mm, en la zona de estepa al este de la cadena montañosa. Además el régimen pluviométrico presenta una marcada estación lluviosa que coincide con el invierno. La distribución espacial de la ciudad de este a oeste es coincidente con el marcado gradiente horizontal de precipitaciones presentando diferentes características climáticas.

La información meteorológica fue obtenida de la caracterización a largo plazo realizada por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN). Los datos de velocidad y dirección del viento fueron obtenidos de la base de datos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, de sus siglas en inglés) del periodo de 1980-2017 (<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa>). Tanto los datos meteorológicos del SMN como del NOAA, son obtenidos de la estación meteorológica que se encuentra localizada en el aeropuerto internacional de la ciudad, situado al este en la zona de estepa. En las siguientes secciones se detallarán las variables de temperatura, precipitación, dirección y velocidad del viento.

Como se puede apreciar en el climograma de la Fig. 19, la temperatura media anual en la zona del aeropuerto es de 8.7°C, registrándose una máxima media anual de 14.9°C y una temperatura mínima media anual de 2.4°C. La amplitud térmica media anual es de 12.5°C, siendo la estación de verano la que presenta mayor amplitud térmica y la estación de invierno la de menor amplitud térmica.

Se observa que los inviernos son fríos y húmedos, presentando valores elevados de precipitación acumulada. Esto se puede explicar debido a que durante el invierno es más frecuente el paso de frentes fríos sobre la región que durante el resto del año. Estos fenómenos meteorológicos son acompañados por ingresos de masas de aire frío al continente entre 2 y 5 veces al mes (en invierno). Algunas de estas entradas de aire frío pueden llegar a ser muy intensas registrándose temperaturas muy por debajo de la línea de 0 °C (16/07/17 con registros de -22.4°C). A diferencia de la estación de invierno, los veranos son cálidos y secos. Las estaciones de otoño y primavera presentan características de transición.

En cuanto a las precipitaciones, la precipitación anual suma 809.4 mm, siendo enero el mes más seco (20.0 mm) y junio el más lluvioso (170.1 mm). En la Fig. 20 se puede observar que para el período de observación entre mayo y agosto se concentra el 64% de las precipitaciones del año.

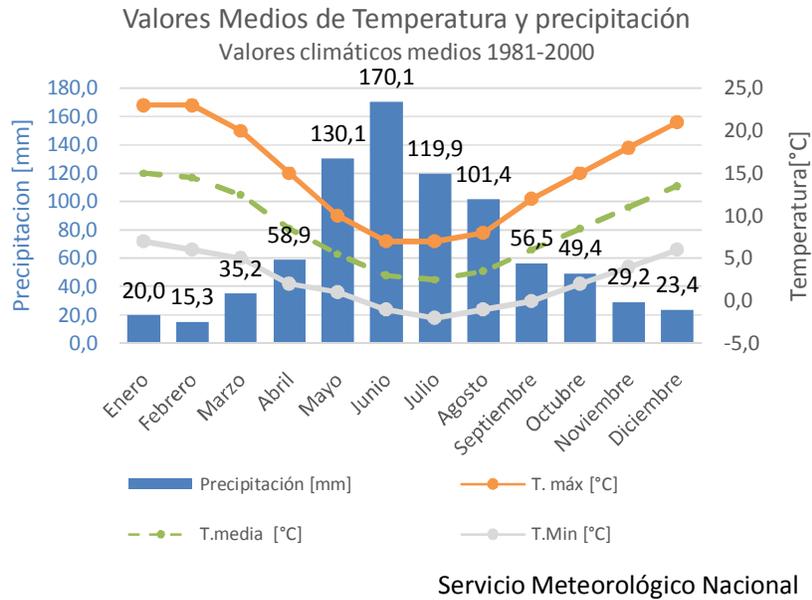


Fig. 19: Valores climáticos medios 1981-2000.

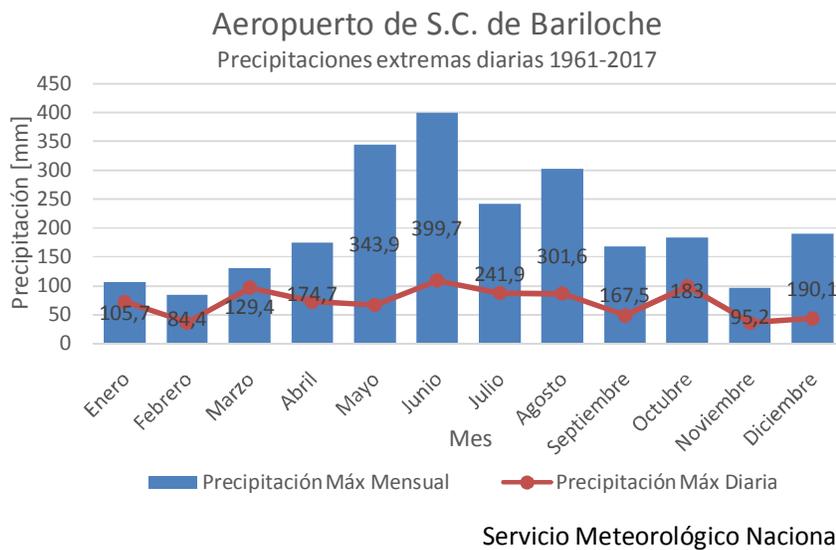


Fig. 20: Precipitaciones extremas diarias 1961-2017.

Como se puede observar en las Fig. 21 y Fig. 22, los vientos dominantes pertenecen al sector ONO, y en términos generales son los más intensos, registrándose velocidades entre 12 y 20 $m \cdot s^{-1}$. La velocidad media anual de los vientos es de $5.8 m \cdot s^{-1}$ ($\sim 20.9 km \cdot h^{-1}$) con ráfagas superiores a los $20.0 m \cdot s^{-1}$ ($\sim 72.0 km \cdot h^{-1}$) y una velocidad máxima de $47.4 m \cdot s^{-1}$ ($\sim 170.6 km \cdot h^{-1}$) reportada el 07/02/1981.

Rosa de los vientos telescópica | Aeropuerto de S.C. de Bariloche
periodo 1980-2017

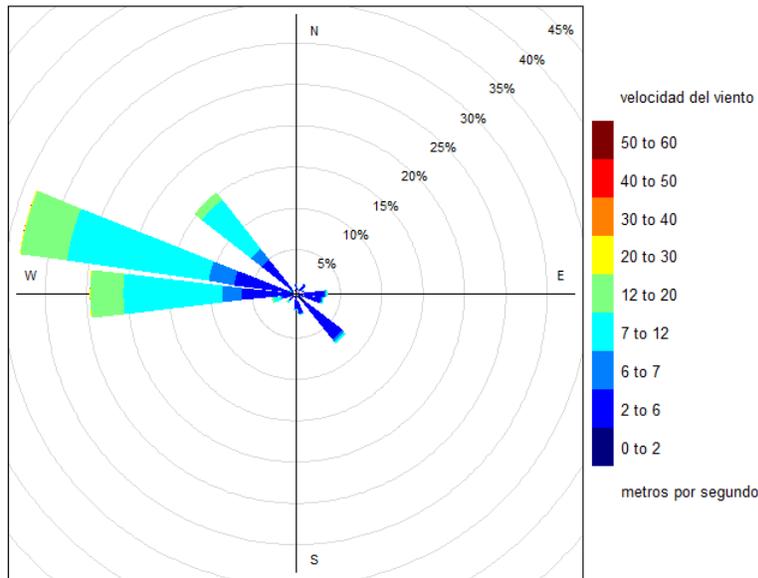


Fig. 21: Rosa de los vientos telescópica del Aeropuerto de S. C. de Bariloche para el periodo 1980-2017. Fuente: NOAA (<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa>).

Frecuencias relativas del a dirección del viento por sector -
Aeropuerto de S. C. de Bariloche
Periodo 1980-2017

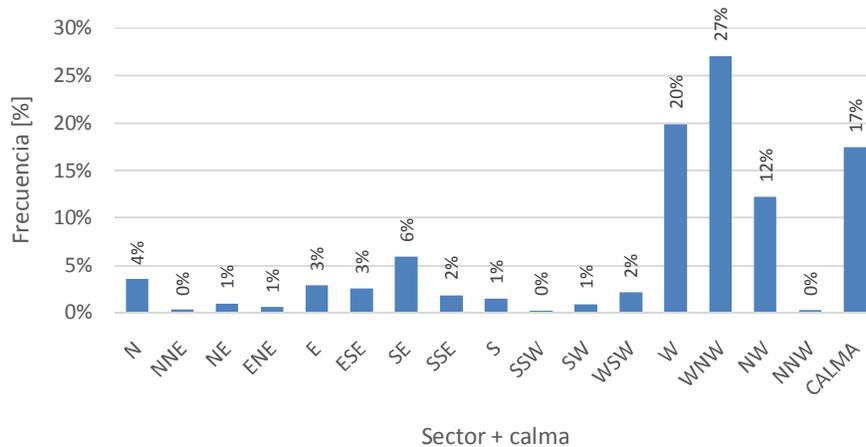


Fig. 22: Frecuencias relativas del a dirección del viento por sector – Aeropuerto de S. C. de Bariloche, periodo 1980-2017.

En cuanto a la estacionalidad de los vientos, en la Fig. 23y Fig. 24se observa que primavera y verano son las épocas con vientos más intensos y menor frecuencia de calmas. También se puede ver que durante las estaciones de otoño e invierno, disminuyen ligeramente los vientos provenientes de los sectores O, ONO y NO, y aumentan los provenientes de los sectores E y SE. Esto último no afecta la presencia dominante de los vientos del sector ONO, que se mantiene todo el año (Fig. 24).

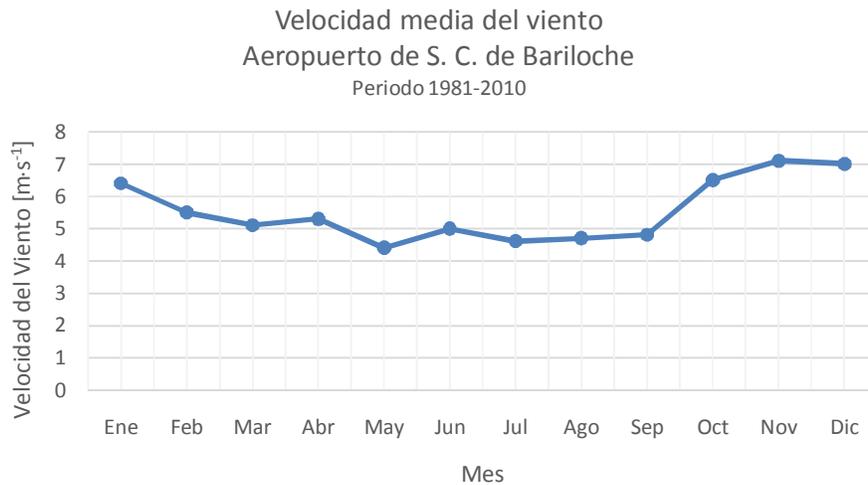


Fig. 23: Media mensual de la velocidad del viento en el Aeropuerto de S. C. de Bariloche periodo 1981-2010. Fuente:SMN (<https://www.smn.gov.ar/descarga-de-datos>).

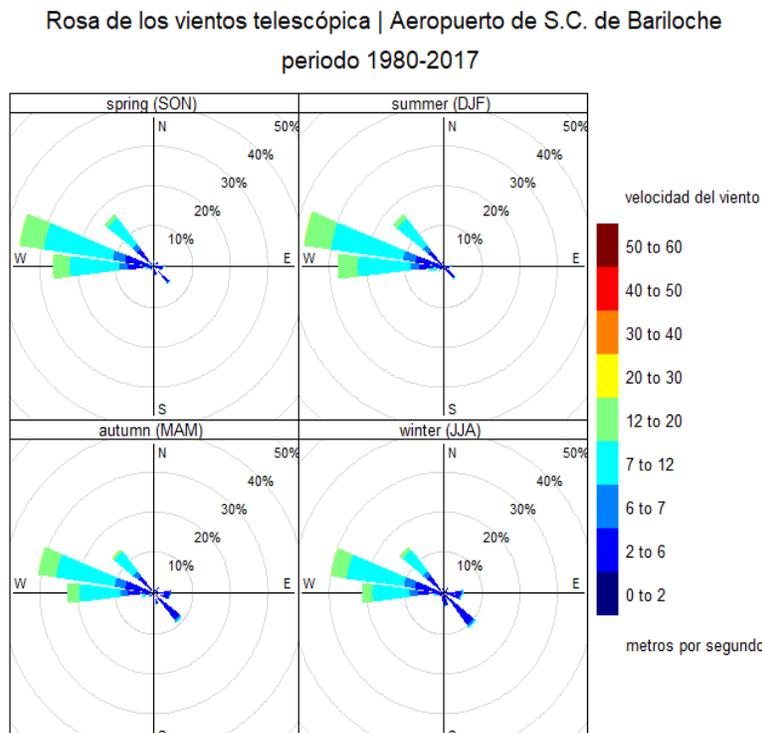


Fig. 24: Rosa de los vientos telescópica de cada estación del Aeropuerto de S. C. de Bariloche para el periodo 1980-2017. Fuente:NOAA(<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa>).

5 METODOLOGÍA

La base de datos de calidad de aire contiene a la fecha de este análisis registros desde el 29/2/2016 hasta 1/7/2018. Estos se encuentran compuestos por las concentraciones de cada contaminante, parámetros meteorológicos y para cada dato registrado una señal característica según la condición de funcionamiento del equipo al momento de registrar el dato (Tabla V).

Tabla V: Detalle de señales asociadas al dato

Código	Detalle
A	Explotable
C	Calibración del equipo
D	Defecto por bajo flujo, filtro vencido, exceso de valor umbral, etc.
N	Pérdida de señal, corte de suministro eléctrico
Z	Circulación de aire cero (aire sin presencia de la especie analizada)
G	Fuerza beta (error en el equipo de atenuación beta, lecturas muy elevadas)

Antes de comenzar cualquier tipo de análisis sobre los datos, se realizó una exploración de los mismos. Debido a que el año 2016 corresponde al año de puesta en marcha de la EMCCA (esto implica ensayos y prácticas que comprometen la confiabilidad de los análisis de calidad de aire registrados) y los registros del año 2018 se encuentran incompletos, se decidió trabajar con los registros del año 2017.

Tras seleccionar los datos a utilizar se prosiguió a su filtrado, utilizando únicamente aquellos con código explotable y que se encuentren por encima del umbral de detección del equipo. En la Tabla se presentan los valores para cada monitor.

Tabla VI: Límites de detección de los analizadores

Especie	Límite de detección
CO	0.05 ppm
NO _x / NO ₂ / NO	0.4 ppb
O ₃	1 ppb
SO ₂ / H ₂ S	<1 ppb

Los datos resultantes fueron los utilizados para la realización de gráficos de exploración y comparaciones. Para la realización de los mismos fue desarrollado un sistema de análisis de datos el cual consistió en el uso de tablas y gráficos dinámicos en planillas de Excel y rutinas en Rstudio (Studio Team, 2017). Algunas de las rutinas desarrolladas se pueden ver en Anexo I: Rutinas de Rstudio.

Las planillas de Excel fueron utilizadas para realizar el filtrado de las bases de datos, el uso de las tablas dinámicas de Excel posibilitó analizar con gran agilidad promedios horarios y mensuales, discriminando entre días hábiles y fines de semana, y épocas del año. En la Fig. 25, se detalla una captura de la planilla de Excel utilizada para explorar los datos, a la izquierda (1.) se puede observar la tabla dinámica, al centro (2.) el gráfico, en la parte inferior (3.) una barra de selección, que en el ejemplo permite elegir el año de la serie temporal, y finalmente a la

derecha (4.) las herramientas del campo gráfico dinámico que al mismo tiempo gobierna la tabla dinámica (1.).

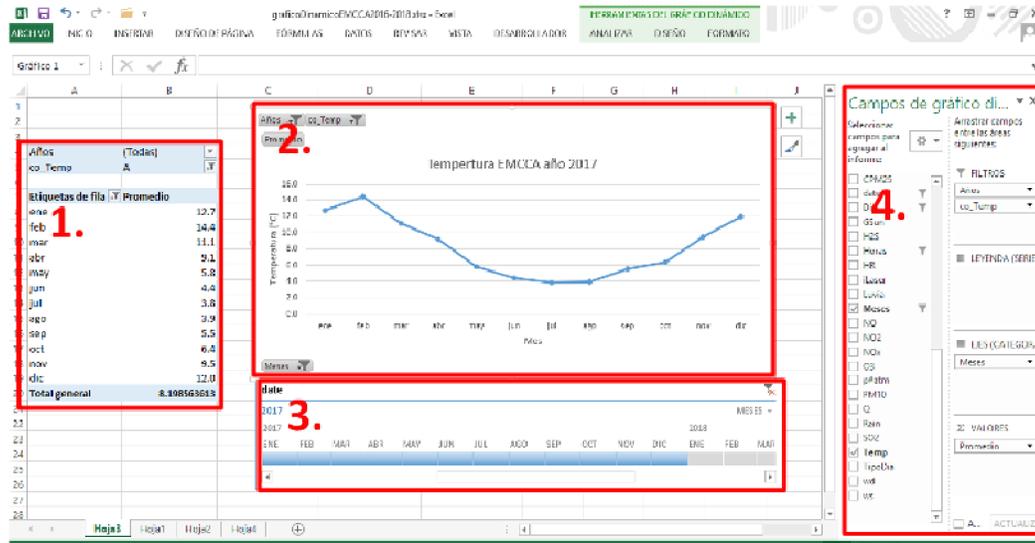


Fig. 25: Descripción del sistema de análisis de datos utilizando tablas y gráficos dinámicos de planillas de Excel.

Con Rstudio (Studio Team, 2017) se realizaron los gráficos exploratorios, gráficos interactivos y también método redundante para la verificación de los resultados obtenidos utilizando Excel.

Para la realización de los gráficos interactivos se utilizó el paquete plotly (Plotly Technologies Inc., 2018). Estos gráficos se caracterizan por permitir la exploración de datos realizando acercamientos y alejamientos de manera tal que en cualquier parte del gráfico es posible conocer la fecha y la concentración, simplificando la identificación de intervalos de tiempo con características de interés.

Las herramientas de análisis desarrolladas en Excel y RStudio fueron aplicadas para los registros de cada contaminante de la base de datos de la EMCCA. Al graficar los promedios mensuales para cada especie, discriminando los días hábiles de los fines de semana, se detectó que un año de datos no es suficiente para realizar este tipo de comparaciones en una escala mensual. Esto se debe principalmente a que se cuenta con pocos datos al mes representativos de los fines de semana, por lo tanto con cualquier concentración extrema de baja frecuencia que ocurra en esa baja densidad de datos se correría el riesgo de generar una distribución sesgada con un resultado no representativo. Debido a esto no fue posible realizar el análisis a escala mensual diferenciando los días hábiles de los fines de semana quedando este tipo de análisis excluido de este trabajo.

6 ANÁLISIS

6.1 DATOS METEOROLÓGICOS DE LA ESTACIÓN EMCCA.

Al analizar la calidad del aire no se puede evitar la necesidad de conocer las variables meteorológicas. Esto se debe a la influencia que los fenómenos meteorológicos tiene sobre los contaminantes, ya sea por la capacidad de “limpiar” la atmósfera por medio de la deposición húmeda, la influencia de los vientos en el transporte y dilución de los contaminantes, la incidencia de radiación solar para la generación de ozono la temperatura y humedad para que se den reacciones químicas de los contaminantes, entre otros fenómenos.

En la sección 4.2 se describió el clima de la región en base a datos meteorológicos de la estación del Servicio Meteorológico Nacional ubicada en el aeropuerto de S. C. de Bariloche, que se encuentra a 11.2 km de distancia al Sudeste de la EMCCA. Debido a que la EMCCA cuenta con una estación meteorológica (ver Sección 3.1), es posible realizar una comparación entre los datos meteorológicos registrados por la misma durante el año 2017 y los registrados por el SMN durante el mismo año y los valores medios del periodo 1981 – 2000. Para esto último se consultó la base de datos de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) la cual, debido a convenios internacionales de intercambio de datos, contiene entre otros los datos meteorológicos del Aeropuerto de S. C. de Bariloche relevados por el SMN. Estos se encuentran disponibles en <ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa/>.

En las Fig. 26 y Fig. 27 se puede ver una comparación entre la precipitación acumulada mensual durante el año 2017 registrada por la EMCCA y la precipitación acumulada registrada por el SMN en la estación meteorológica del Aeropuerto de S. C. de Bariloche. Las diferencias entre los registros podrían deberse a la marcada influencia que tiene el sitio de emplazamiento sobre las condiciones meteorológicas. La EMCCA se encuentra emplazada en la ciudad de S.C. de Bariloche en un ambiente urbano y cercano al lago Nahuel Huapi, y la estación meteorológica del aeropuerto de S.C. de Bariloche se encuentra en un ambiente de estepa. Es posible notar que los meses de julio y septiembre siguen siendo meses de bajas precipitaciones y octubre un mes con altas precipitaciones. Si se comparan los registros del año 2017 con la precipitación media acumulada registrada por el SMN en el período 1981-2000 (Fig. 19, sección 4.2), es posible observar que las estaciones de invierno y primavera presentaron un comportamiento atípico. En el mes de Julio se registró una precipitación acumulada (119.9 mm año 2017, Fig. 27) menor a la precipitación media mensual acumulada (170.1 mm del período 1981-2000, Fig. 19). Por su parte, en el mes de octubre se registró un valor significativamente mayor (96.7 mm año 2017, Fig. 27) a la media mensual acumulada (49.4 mm período 1981-2000, Fig. 19).

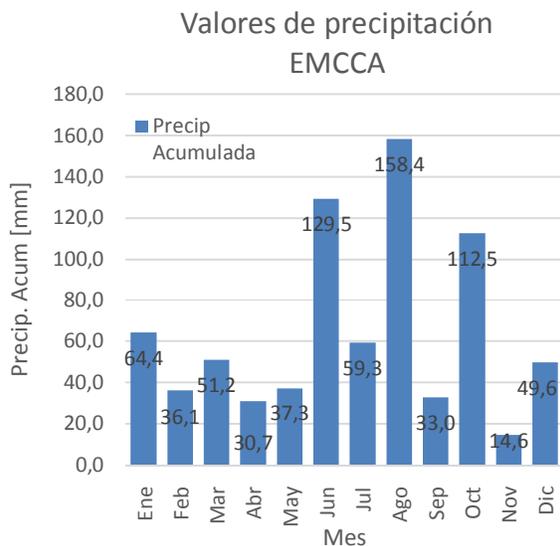


Fig. 26: Precipitación acumulada mensual registrada el año 2017 por la EMCCA.

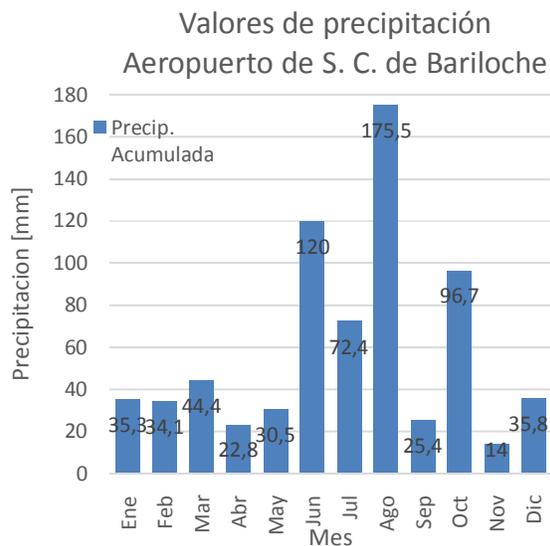


Fig. 27: Precipitación acumulada mensual registrada el año 2017 en Aeropuerto de S.C. de Bariloche (SMN, 2018).

En las Fig. 28 y Fig. 29 se comparan las temperaturas registradas en la EMCCA con los valores medios de temperatura del SMN para el año 2017. Como es posible notar, éstas tienen el comportamiento característico de la zona con veranos cálidos con temperaturas medias de 12 °C e inviernos fríos con temperaturas medias de 3 °C, siendo otoño y primavera estaciones de transición. Cabe destacar que hay una marcada amplitud térmica con temperaturas extremas más marcadas en Aeropuerto de S. C. de Bariloche debido a la posición geográfica de la estación meteorológica. La discrepancia en el registro de temperatura mínima registrada en julio (línea azul de la Fig. 28 y Fig. 29) se debe a que en el periodo en el que ocurrió la temperatura mínima la EMCCA tiene los registros señalados como no disponibles. El personal técnico a cargo del mantenimiento y operación de la EMCCA ha informado, que la falta de registros fue ocasionada por un corte de luz prolongado. Debido a éste se agotaron las baterías lo que provocó el apagado de la estación. Y no fue posible reestablecer el funcionamiento de la estación hasta el siguiente lunes.

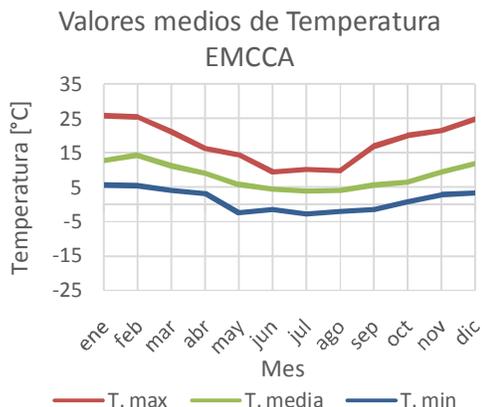


Fig. 28: Temperaturas máxima, media y mínima mensuales generadas con los datos de registrados por la EMCCA, año 2017.

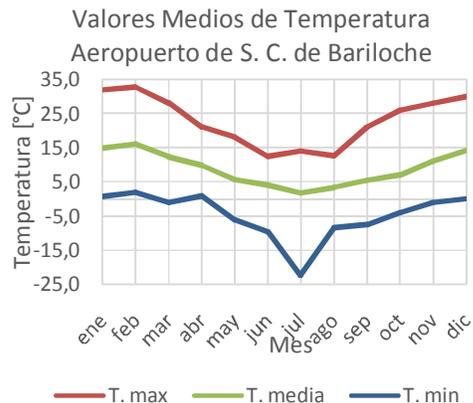


Fig. 29: Temperaturas extremas máxima, mínima y temperatura promedio mensual generadas con los datos registrados en el Aeropuerto de S. C. de Bariloche, año 2017. Fuente: NOAA (<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa/>).

En la Fig. 30 se puede notar cómo las temperaturas medias mensuales registradas en Aeropuerto de S. C. de Bariloche son más elevadas en primavera verano y más bajas en otoño invierno respecto de los registros de la EMCCA. Esto podría deberse a que en la ubicación del Aeropuerto de S. C. de Bariloche predomina el suelo árido de poca cobertura vegetal (característica de la eco-región de estepa patagónica), que promueve un calentamiento del aire relativamente más intenso durante el día y descensos de temperatura relativamente más intensos durante la noche por enfriamiento radiativo del suelo. Otro factor de influencia puede ser la proximidad de la EMCCA al lago Nahuel Huapi que debido a la inercia térmica posee un efecto moderador de temperaturas.

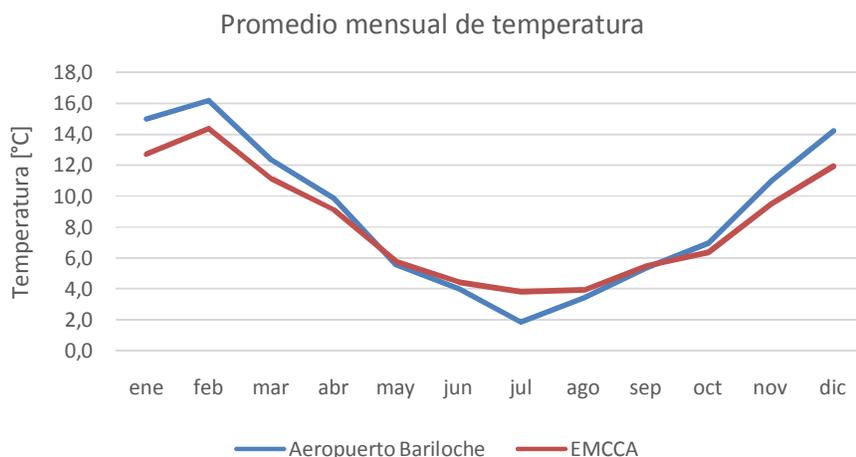


Fig. 30: Comparación entre registros de temperatura promedio mensual de la EMCCA (año 2017) y el valor promedio mensual de temperatura del Aeropuerto de S. C. de Bariloche (año 2017). Fuente: NOAA (<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa/>).

En la Fig. 31 se observa la marcha de temperatura horaria promedio para el año 2017 (de las dos estaciones meteorológicas estudiadas). Como se puede ver, es consistente con el ciclo diurno donde la ocurrencia de la temperatura mínima se da momentos antes del amanecer y la de la máxima durante la tarde. También se puede apreciar como en la estación meteorológica del Aeropuerto Bariloche presenta una mayor amplitud térmica, consistente con la ubicación las estaciones. La EMCCA está ubicada en una zona urbana y cercana al lago, con temperaturas templadas. En cambio el aeropuerto se encuentra ubicado en una zona árida con poca cobertura vegetal (paisaje de estepa patagónica) con temperaturas más extremas.

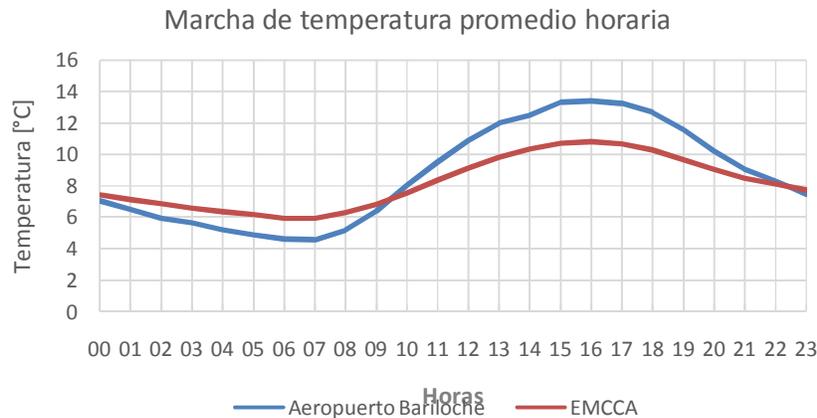


Fig. 31: Comparación entre marcha de temperatura promedio horaria de la EMCCA (año 2017) y marcha de temperatura promedio horaria del Aeropuerto de S. C. de Bariloche(año 2017). Fuente: NOAA (<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa>).

Los vientos registrados por la EMCCA en el año 2017 (Fig. 32 y Fig. 33) son consistentes con los descritos en la sección Clima4.2, siendo los vientos de mayor frecuencia los provenientes del sector oeste nor-oeste y como se puede apreciar en la rosa de los vientos, predominan los vientos de velocidades entre 7 y 12 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ (viento suave, escala Beaufort). La base de datos de la EMCCA no cuenta con registros de rachas o ráfagas de viento, sin embargo hay que destacar que durante el año 2017 en la misma no se registraron velocidades de viento mayores a los 50 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$.

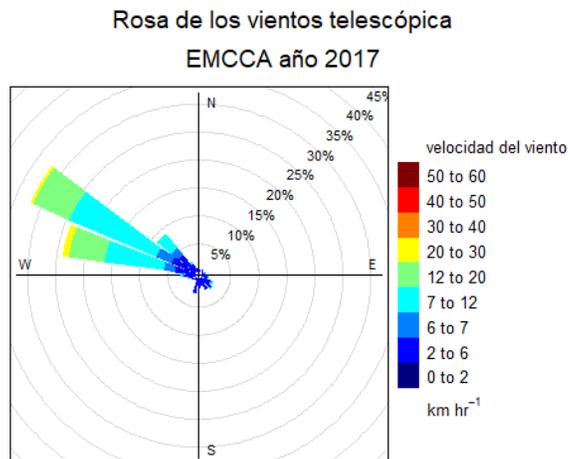


Fig. 32: Rosa de los vientos. EMCCA, año 2017.

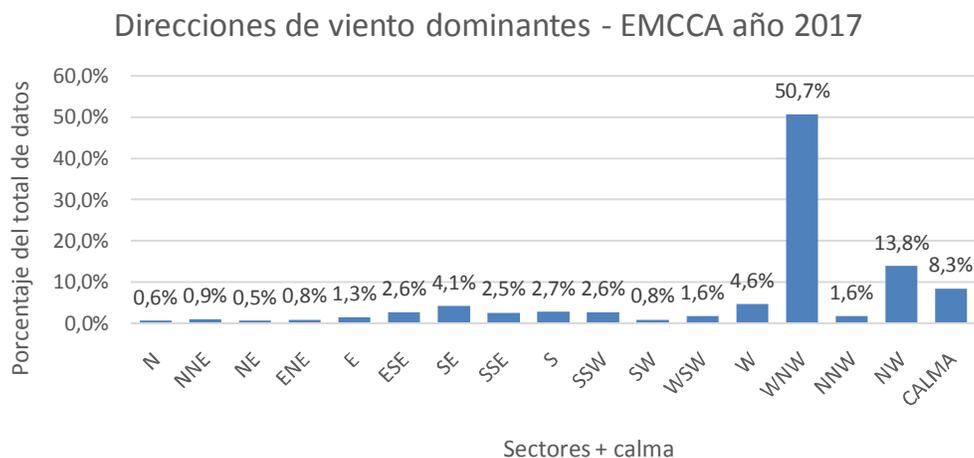


Fig. 33: Distribución porcentual de direcciones de vientos registradas en la EMCCA en el año 2017.

Como fue mencionado en la sección 3.1, la EMCCA cuenta con un radiómetro con el cual es posible medir la incidencia de radiación solar en unidades de potencia [Watt] por unidad de área [m²]. Debido a una marcada discrepancia entre los valores registrados en la EMCCA y los datos del Servicio Meteorológico Nacional, se realizó un análisis cualitativo de los registros en lugar de uno cuantitativo. En la Fig. 34 se muestra la distribución horaria de los valores normalizados de radiación solar global registrados por la EMCCA. Se observa que la radiación varía para cada estación, siendo verano la estación con mayor incidencia de radiación y por tiempos más prolongados debido a que los días en verano son más extensos. Y menor incidencia de radiación solar en invierno por tiempos más cortos. Esto es consistente con la relación entre las horas de luz solar y la estacionalidad de la ciudad de S. C. de Bariloche.

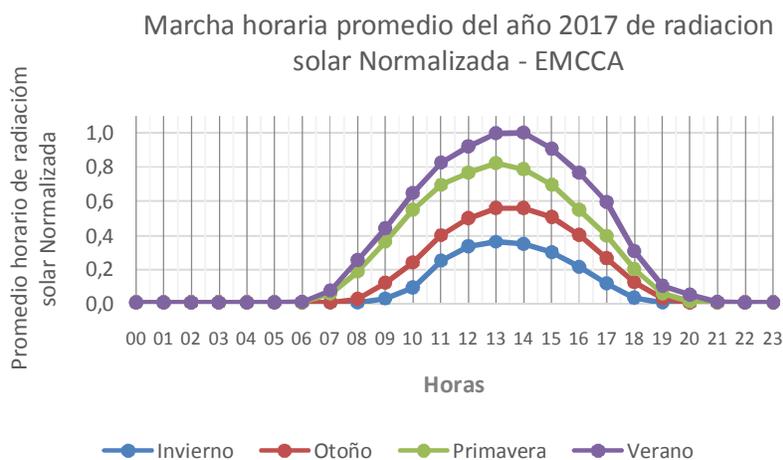


Fig. 34: Marcha horaria promedio de Radiación normalizada. EMCCA, año 2017.

6.2 ANÁLISIS DE CONTAMINANTES

6.2.1 Monóxido de carbono

Luego de haber completado la etapa de validación de datos es posible contar con más del 96% de los mismos sobre el nivel de detección del equipo.

En la Fig. 35 se muestra la serie temporal completa para la concentración de CO con frecuencia de 15min. Se observa que los valores de concentración no superan las 7 ppm, siendo 10ppm en 8hs y 50ppm en 1hs las concentraciones máximas admisibles por Ley Nacional 20.284/73. También es posible apreciar que existe una mayor frecuencia de concentraciones elevadas en las estaciones de otoño e invierno. Lo cual sería consistente sabiendo que el uso de la calefacción aumenta en esas estaciones y la población se incrementa debido a la incidencia turística. En la Fig. 36 se grafica el promedio mensual y es posible notar la tendencia que se observa en la Fig. 35, sin embargo hay que destacar que la diferencia entre concentración promedio mensual más alta y la concentración promedio mensual mínima no supera los 0.2ppm.

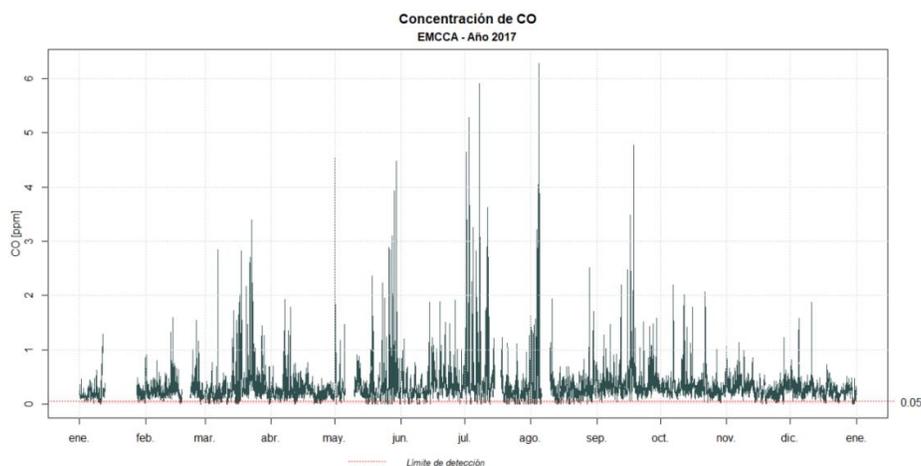


Fig. 35: Concentración de CO. El valor 0.05 representa el límite de detección del equipo. EMCCA, año 2017.

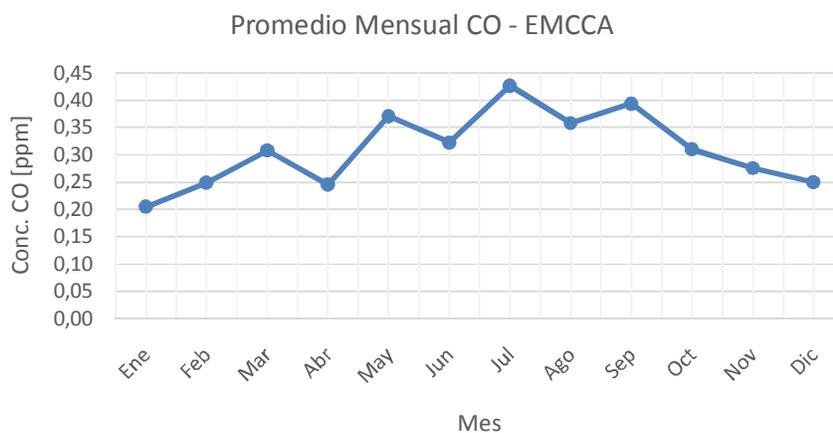


Fig. 36: Promedio mensual CO. EMCCA, año 2017.

Como fue mencionado en la introducción, una de las fuentes principales de CO en ambientes urbanos es el transporte vehicular. En la Fig. 37 se muestra la marcha horaria promedio para las mediciones de CO discriminando los días hábiles y los fines de semana. En los días hábiles se puede ver claramente el comienzo de la jornada laboral entre las 7 y las 9 a.m. y el fin de las mismas a partir de las 19, coincidentemente en esos horarios las emisiones de CO, fuertemente relacionadas con el tráfico vehicular, alcanzan una concentración máxima. Esto confirma que las concentraciones de CO de carbono registradas por la EMCCA son principalmente debidas al tránsito vehicular, coincidiendo con resultados publicados por Makra (Makra, 2000), Parrish(Parrish et al., 2002) y Sailesh(Sailesh N. y Balasubramanian, 2016).

También se puede apreciar que alrededor del mediodía existe una ligera “hombro” asociada al aumento de transporte vehicular el cual puede estar vinculado a la hora del almuerzo y el término de las actividades escolares. Ésta prácticamente no se distingue, debido tal vez a la mezcla turbulenta producida por mecanismos de dispersión convectivos de la capa límite.



Fig. 37: Marcha horaria promedio CO. EMCCA, año 2017.

6.2.2 Ozono

Los valores de concentración de Ozono se muestran en Fig. 38. En estos se puede observar que todos los datos registrados se encuentran sobre el límite de detección del sensor y no se superan los valores umbrales establecidos por la Ley Nacional 20.284/73 de 0.10 ppm (100ppb) como valor límite de exposición promedio en 1hr. También es posible observar una ligera tendencia creciente en el transcurso del año, la cual se hace más evidente al realizar el promedio mensual (Fig. 40).

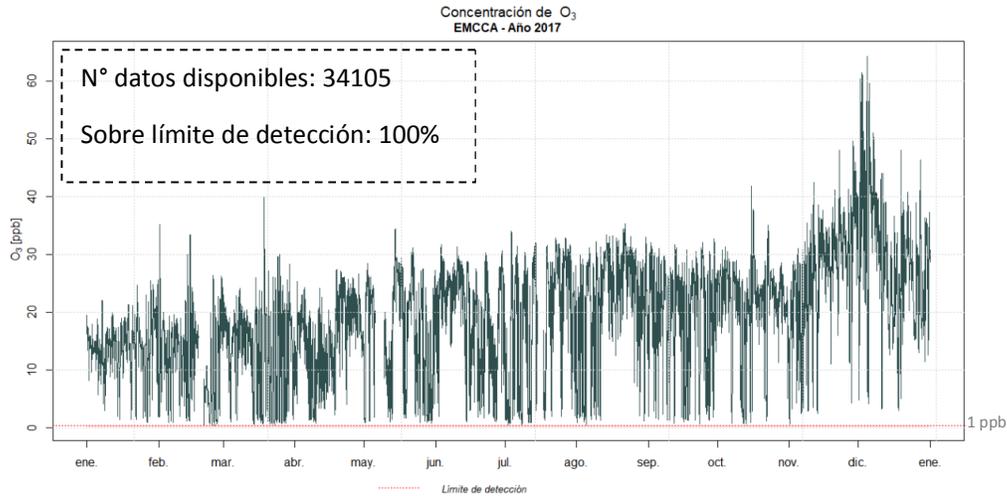


Fig. 38: Concentración de O_3 .EMCCA, año 2017.

En la Fig. 39 se presenta la distribución global de ozono troposférico en unidades Dobson (DU) para cada estación del año. Se puede ver que en la región en la que se encuentra localizada la EMCCA la concentración de ozono es mayor durante el verano y menor durante el invierno, con una transición en las estaciones intermedias. Es decir que el ozono muestra un comportamiento estacional marcado que no se observa en los registros de la EMCCA.

Descripciones de las distribuciones estacionales de ozono troposférico

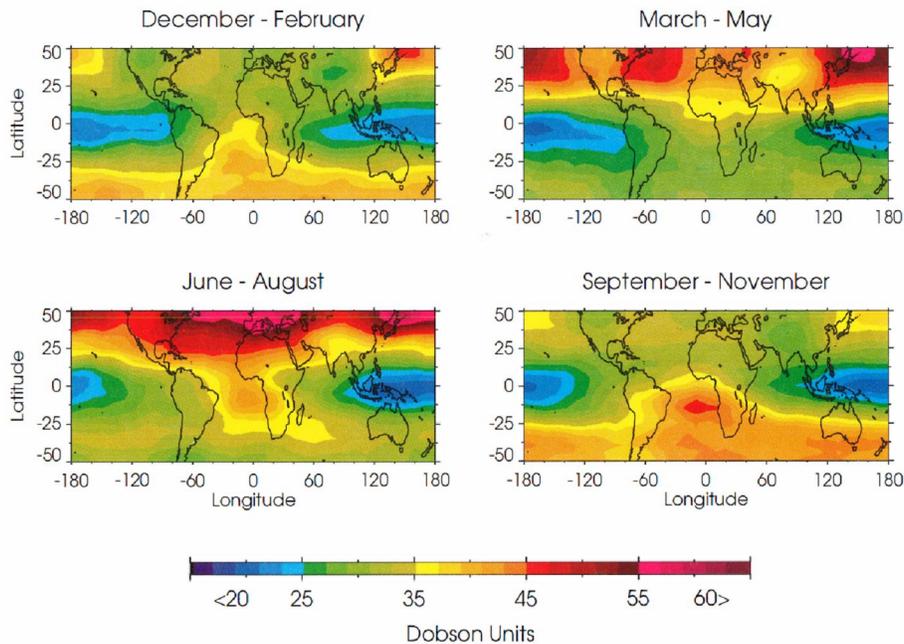


Fig. 39: Columna de ozono troposférico en unidades Dobson (DU) como derivado de observaciones satelitales para diferentes estaciones del año. Fuente: (World Meteorological Organization, 1994).

Para verificar si es posible observar un comportamiento estacional como el observado en la Fig. 39, se ha realizado un filtrado de la tendencia creciente utilizando una regresión lineal. Para esto fue necesario establecer dos supuestos: 1) que las concentraciones de ozono en enero se encuentran bien medidas y 2) que las concentraciones de ozono en enero son

similares a las de diciembre. Como es posible observar en la Fig. 40, no se lograron tales resultados y el promedio mensual del ozono parece comportarse de forma constante. Por lo tanto se debería intentar con otro método de análisis de datos o concluir que con la cantidad de datos disponibles no es posible realizar un análisis a escala mensual en el que se pueda observar una variación estacional de la concentración de ozono.

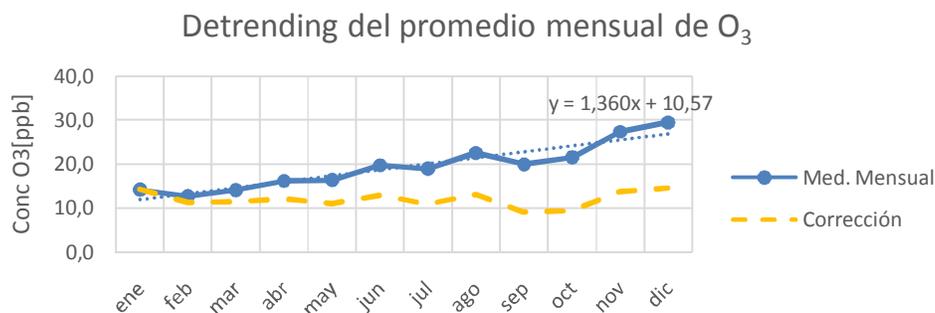


Fig. 40: Promedio mensual de la concentración de O₃ y regresión lineal para el filtrado de la tendencia creciente de los datos. EMCCA, año 2017.

El motivo por el cual en la Fig. 40 se observa una tendencia creciente es probablemente debido a que la empresa proveedora del equipamiento (SIAFA) omitió en la instalación la conexión del módulo analizador de ozono (O342M) con el calibrador. Esta omisión en la conexión llevó a que el equipo no sea calibrado hasta el mes de noviembre de 2017, mes en el que la empresa proveedora realizó la corrección en la instalación, información proporcionada por el personal a cargo de la operación y mantenimiento de la EMCCA.

Al realizar el promedio de las mediciones horarias de la concentración de ozono y comparándolo con el promedio horario de la radiación solar es posible notar la influencia de la misma en la concentración de ozono. La Fig. 41 fue realizada con valores normalizados de radiación solar y ozono. Esto se realizó debido a que se ha detectado que la radiación registrada por la EMCCA es varios órdenes menor a la radiación promedio registrada en el Aeropuerto de S. C. de Bariloche. Esta observación sumada a la deriva de los datos de concentración de ozono nos llevó a concluir que no es posible realizar un análisis cuantitativo. Sin embargo, realizando un análisis cualitativo es posible representar de forma gráfica la generación fotoquímica de ozono. Como se puede apreciar en la Fig. 41, los ciclos diarios de O₃ y la radiación solar son similares, con el máximo de O₃ que se produce a las 15:00, es decir, aproximadamente 1 o 2 horas después de la radiación solar máxima, observaciones también realizadas por Silva Júnior (Silva Júnior, Oliveira, y Andrade, 2009) y Souza (Souza et al., 2017). El efecto del aumento de la radiación solar que se produce entre las 08:00 y las 14:00 / 15:00hs, junto con la altura de la capa de mezcla, aportan a la reducción de la concentración de NO_x y el aumento de la concentración de O₃ (Souza et al., 2017).

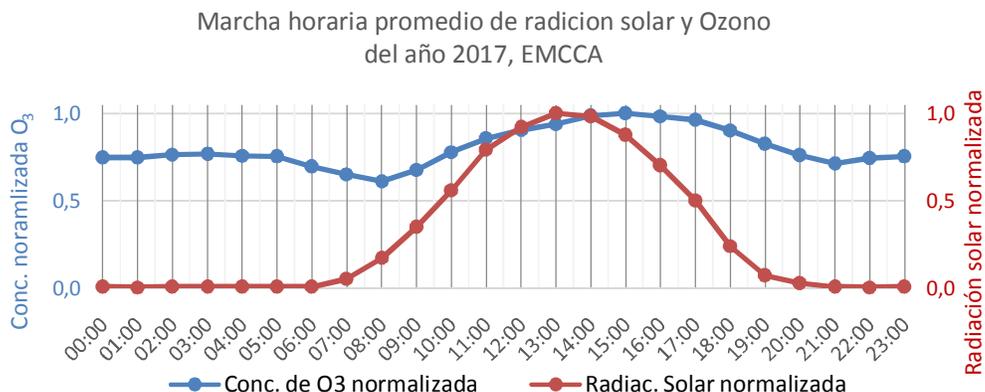


Fig. 41: Marcha horaria promedio de radiación solar y ozono normalizados. EMCCA, año 2017.

Hemos observado en los gráficos anteriores que de las variables meteorológicas la más influyente es la radiación solar, sin embargo no se puede descartar el efecto de los vientos y las interacciones químicas como se ha mencionado en la sección 2.5.1. Durante las horas pico de la mañana y la tarde, las emisiones vehiculares pueden aumentar o disminuir la concentración de ozono. El aumento o la reducción de ozono no depende únicamente de las reacciones fotoquímicas, también depende de los patrones de circulación que retiran el aire rico en ozono o lo transportan dependiendo de la hora del día (circulación de montaña) y las emisiones vehiculares (Kgabi y Sehloho, 2014). En el caso de S. C. de Bariloche en invierno las bajas temperaturas otorgan una alta estabilidad atmosférica, éstas puede hacer que la concentración de ozono alcance el pico más alto del año.

6.2.3 Óxidos de nitrógeno.

El resultado de la exploración de datos arroja que el 100% de los datos de dióxidos de nitrógeno registrados se encuentran sobre el límite de detección del equipo. El 49% de los valores de concentración de monóxido de nitrógeno se hallaron sobre el límite de detección del equipo. Del 51% de los datos por debajo del límite de detección, el 40% corresponden a concentraciones nulas. En cuanto al NO_x , el 81% de los registros se encuentran sobre el nivel de detección del equipo.

Como ya se ha mencionado antes, los óxidos de nitrógeno (NO_x) representan la suma de las concentraciones de los dióxidos de nitrógeno y los monóxidos de nitrógeno. Es decir, si las concentraciones de NO_x cumplen los límites de concentración establecidos por la Ley Nac. 20.284/73, también lo hacen los NO y los NO_2 . Como se puede apreciar en la Fig. 42, la concentración instantánea de NO_x registrada en el año 2017 cumple con los límites establecidos por la Ley Nac. 20.284/73 mencionados en la Tabla I: Estándares de calidad de aire y valores guía

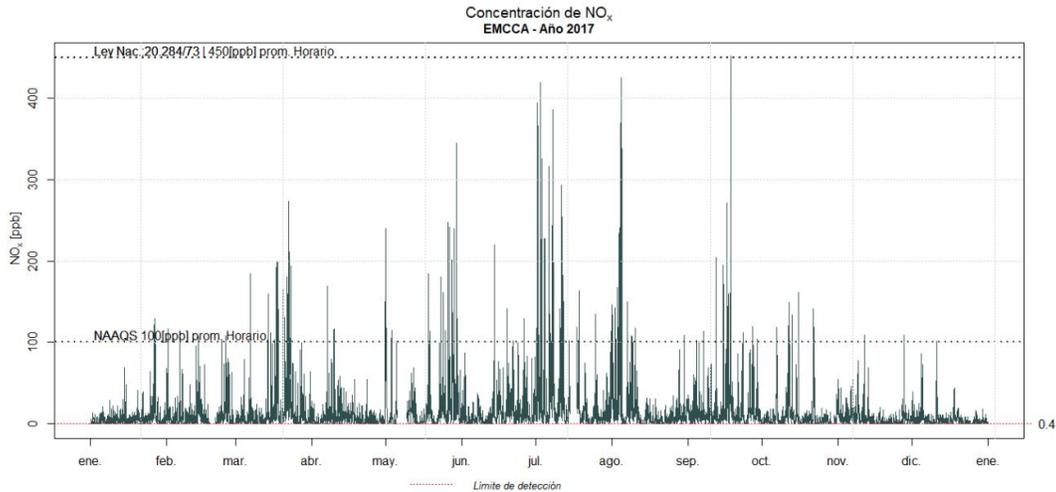


Fig. 42: Concentración de NO_x , EMCCA, año 2017.

En la Fig. 43 se muestran graficados los valores de concentración de NO_x en función de la velocidad del viento. Se observa que, en líneas generales, los eventos de mayor concentración de NO_x coinciden con situaciones de vientos débiles. Esta observación es consistente con la relación entre los contaminantes dispersados en la atmósfera y el viento. Cuanto mayor es la intensidad del viento, mayor es la producción de turbulencia mecánica que fomenta la dispersión de los contaminantes y por lo tanto la disminución de su concentración en aire.

Estudiando el efecto de los fenómenos meteorológicos sobre las concentraciones de NO_x , se pudo detectar la influencia del viento observándose una disminución en la concentración de NO_x y sus especies muestreadas a medida que la velocidad del viento aumenta, no siendo este un comportamiento lineal (ver Fig. 43).

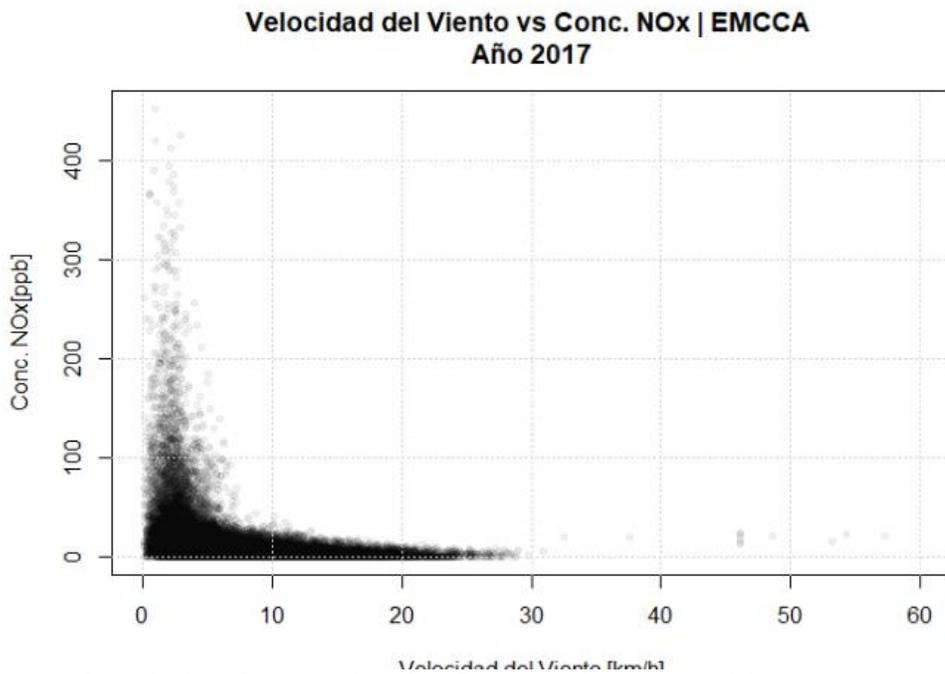


Fig. 43: Efecto de dilución de NO_x bajo la influencia de la velocidad del viento.

6.2.4 Dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno

Comose puede ver en la Fig. 44, en el caso del SO_2 se contó con 30783 datos válidos, de los cuales sólo 1717 están por encima del límite de detección de 1ppb. Con esto se observa que el 94% de los datos de SO_2 registrados en el año 2017 están por debajo del límite de detección. Dentro del restante 6% de los datos, la concentración máxima registrada en una frecuencia de 15min durante el año 2017 es de 5.4 ppb, que es significativamente menor que el valor guía de exposición durante 10 min recomendado por la OMS de 190ppb (verTabla I).

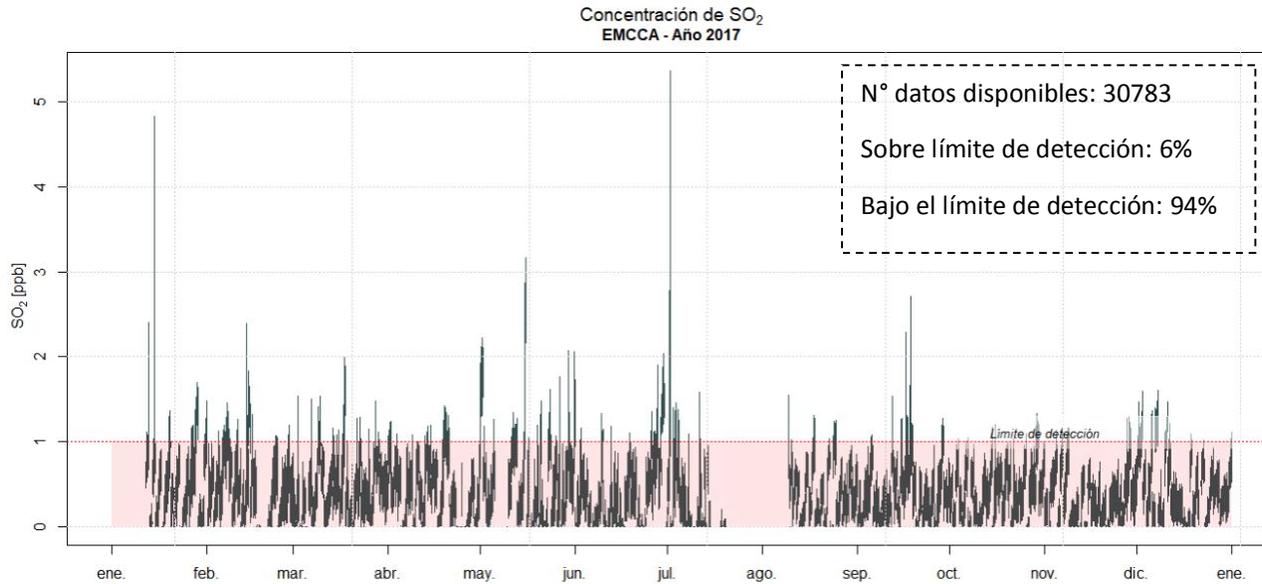


Fig. 44: Concentración de SO_2 . La línea de puntos roja representa el límite de detección del equipo. EMCCA, año 2017.

En el caso del H_2S el 96% de los datos se encuentran por debajo del límite de detección del equipo, disponiendo solo de un 4% de datos para analizar, ver Fig. 45. Debido a que sólo un 4% de los registros disponibles se encuentran sobre el umbral de detección se consideró que estos no son representativos para realizar un análisis estadístico adecuado.

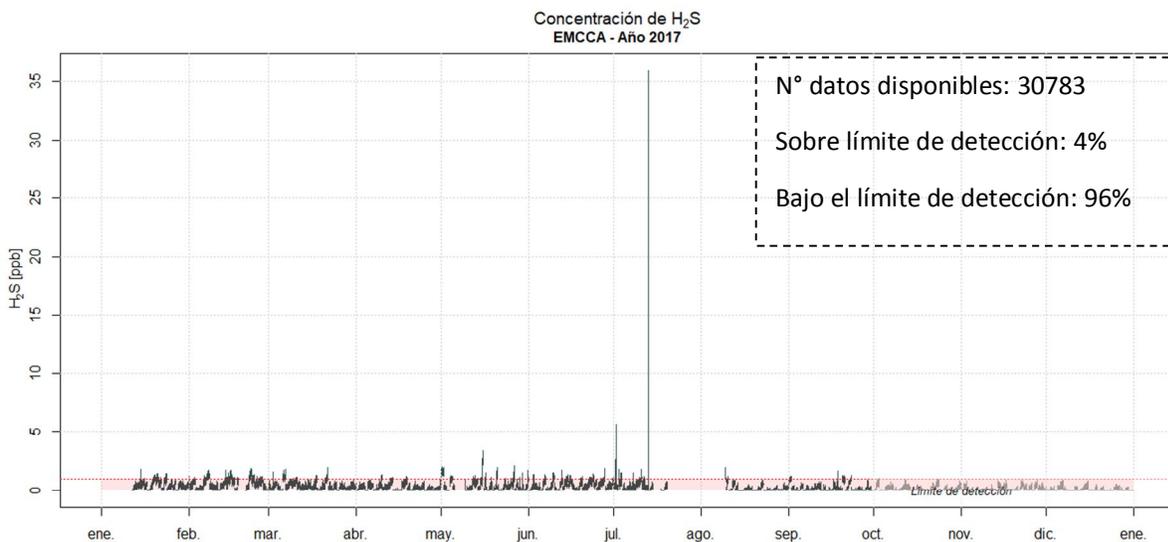


Fig. 45: Concentración de H_2S , la línea de puntos roja representa el límite de detección del equipo. EMCCA, año 2017.

6.2.5 Material particulado

Antes de comenzar a desarrollar el análisis de los datos de material particulado, es importante mencionar que se detectaron superposiciones en las improntas en el monitor MP101M (monitor discontinuo), como se puede ver en la Fig. 46. Al desconocer si este comportamiento también ocurrió durante el año 2017. Se decidió proceder con el análisis del material particulado desde una perspectiva cualitativa y no cuantitativa.

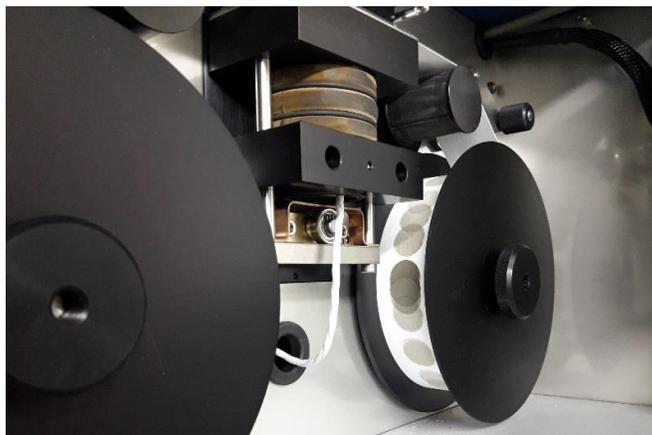


Fig. 46: Improntas superpuestas, monitor MP101M. Fecha: 27/09/2018

Al analizar los registros de CO (marcha horaria promedio, ver Fig. 37), se hallaron picos de concentración del mismo por la mañana y por la tarde-noche. Por este motivo se decidió verificar si se presentaba este comportamiento con el material particulado. Por las razones ya explicadas, los valores en la Fig. 47 son relativos al valor máximo del promedio horario de concentración de registro continuo de material particulado menor a $10\ \mu\text{m}$ (CPM_{10} , de sus siglas en inglés). A pesar de ser un análisis cualitativo, en la Fig. 47 es posible apreciar un pico de concentración de material particulado por la mañana y otro por la tarde-noche, al igual que en el caso de CO, lo cual refuerza la hipótesis de que las concentraciones de material particulado y CO registradas por la EMCCA son principalmente originadas por el tráfico

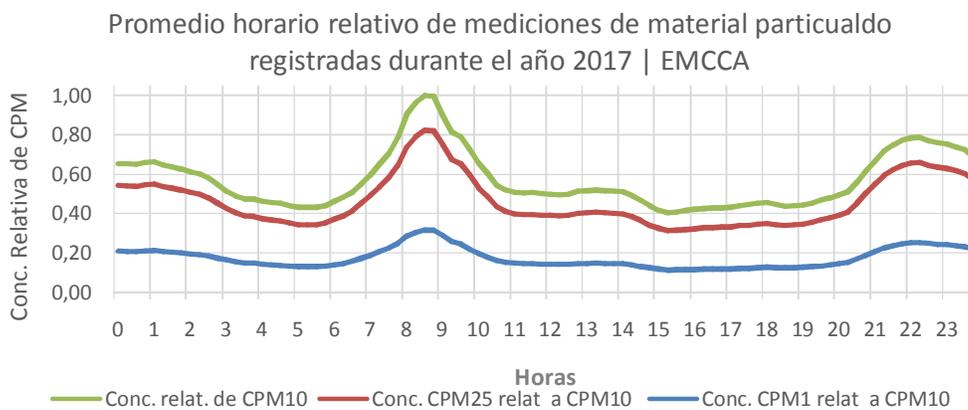


Fig. 47: Marcha horaria promedio de la concentración de material particulado CPM_{10} , $\text{CPM}_{2.5}$ y CPM_1 . Valores relativos al promedio horario máximo de CPM_{10} . EMCCA, año 2017.

vehicular.

6.2.5.1 Efecto de las condiciones meteorológicas en las concentraciones de PM.

Como el PM se compone de partículas, se espera que los factores meteorológicos como las precipitaciones y el viento tengan efectos significativos en su concentración. Para verificar esto, se compararon las concentraciones promedio mensual de $CPM_{1-2.5-10}$ relativa a CPM_{10} con el promedio mensual de la velocidad del viento y las concentraciones promedio mensual de $CPM_{1-2.5-10}$ relativa a CPM_{10} con días en los que se registraron precipitaciones y días en los que no.

En la Fig. 48 se puede ver la precipitación mensual acumulada y la concentración promedio mensual de CPM relativa a CPM_{10} (CPM/CPM_{10}). Se observa una marcada disminución de CPM/CPM_{10} en los meses de junio, agosto y octubre, meses en los que fue registrado una mayor cantidad de precipitación acumulada. Sin embargo en abril y mayo aún con bajas precipitaciones es posible notar una marcada caída en las CPM/CPM_{10} , posiblemente debido a la caída de tráfico vehicular correspondiente a los meses de media (abril) y baja (mayo) temporada turística en la ciudad de S. C. de Bariloche. Para estar seguros de estas afirmaciones se debería contar con una base de datos más representativa, un año de datos no es suficiente.

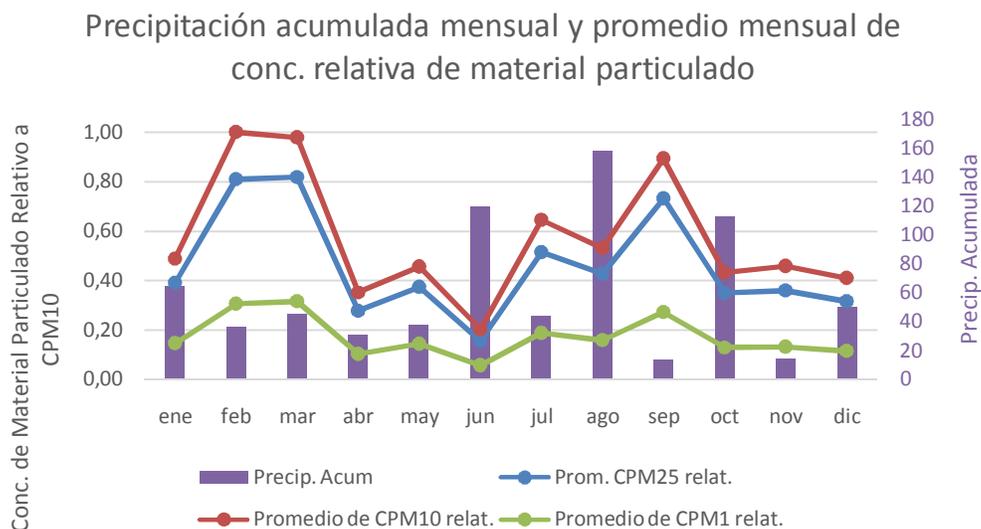


Fig. 48: Precipitación acumulada mensual y promedio mensual de la concentración de material particulado CPM_{10} , $CPM_{2.5}$ y CPM_1 . Valores relativos al promedio mensual máximo de CPM_{10} .

Al comparar la CPM/CPM_{10} en periodos con precipitación y sin precipitación es posible identificar el efecto de "lavado". La precipitación genera una deposición húmeda de material particulado suspendido en la atmósfera disminuyendo las concentraciones medias mensuales relativas. Esto se observa en la Fig. 49, donde el promedio de las concentraciones mensuales relativas de material particulado registradas en momentos con lluvia tiene valores inferiores a 0.3 CPM/CPM_{10} en el mes de febrero, siendo los meses con mayor precipitación acumulada aquellos en los que los registros de concentración son más bajos.

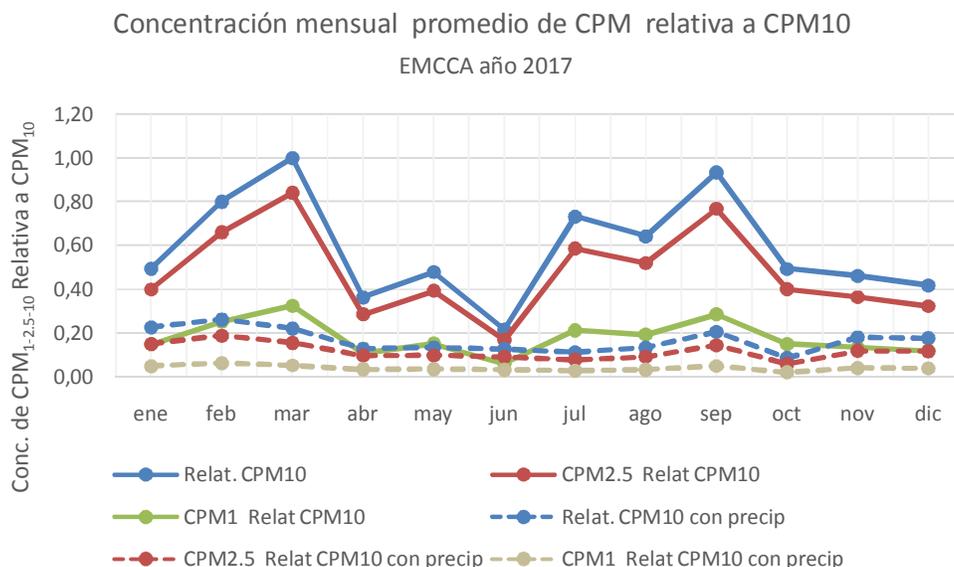


Fig. 49: Concentración mensual promedio de CPM relativa a CPM₁₀ con distinción entre registros de concentración con eventos de precipitación y sin eventos de precipitación. EMCCA, año 2017.

En la Fig. 50 se han graficado las precipitaciones, el viento y las concentraciones de NO y concentración relativa de CPM de dos días consecutivos (3 y 4 febrero). En estos días en particular es posible observar el fenómeno de deposición húmeda que favorece a la “limpieza” de la atmósfera.

En el rango horario entre las 6:00 y las 10:00 de la mañana del día 3 de febrero es posible observar las precipitaciones las cuales no se observan en el mismo rango horario del día 4 del mismo mes. En esta serie de tiempo es posible observar el efecto de “lavado” de la atmósfera que se puede identificar en la ausencia del pico de concentración del día 3/02 entre las 7:00 y las 10:00 de la mañana. También es posible detectar que la deposición húmeda tiene mayor efectividad en la remoción de material particulado que para el monóxido de nitrógeno, posiblemente debido a la baja solubilidad del mismo en agua.

Considerando la hipótesis que las mediciones de concentración registrados en la EMCCA son debido a las emisiones de fuentes asociadas al tráfico vehicular, el inmediato descenso de las concentraciones relativas de CPM a partir de las 10:00 de la mañana podrían deberse a que los fenómenos relacionados a la tasa de remoción de material particulado de la atmósfera son más efectivos que la tasa de emisión de los vehículos disminuyendo así las concentraciones de material particulado.

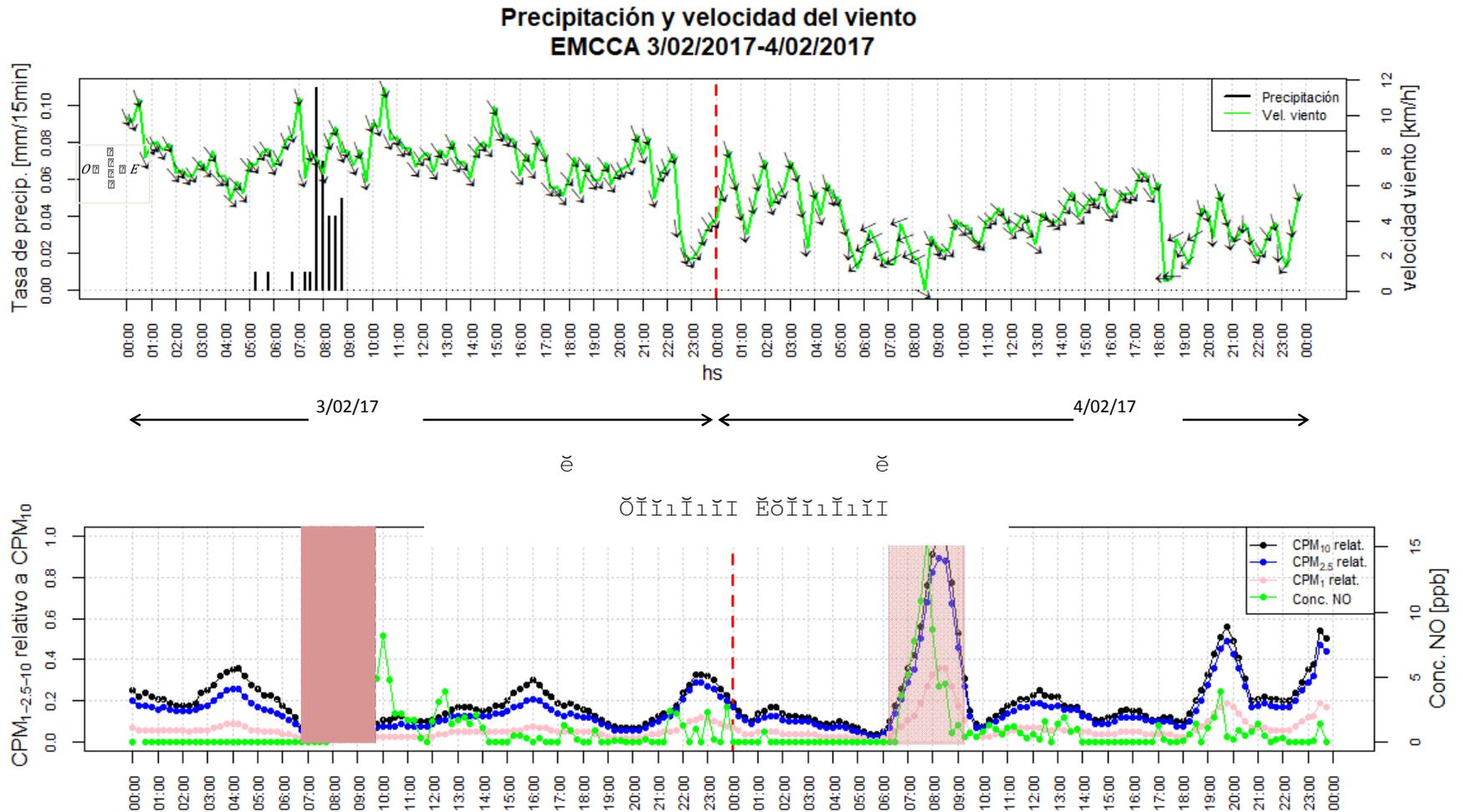


Fig. 50: Días hábiles consecutivos del año 2017 con y sin precipitación entre las 8:00y 9:00 de la mañana.

6.2.6 Relación entre monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno

Como fue mencionado en las secciones anteriores, el NO_x y el CO son gases de emisión de vehículos a combustión, por lo tanto existe una relación estrecha en la detección de ambos. En los trabajos de Makra (Makra, 2000), Parrish (Parrish et al., 2002), Bogo (Bogo, 2004) y Sailesh (Sailesh N. y Balasubramanian, 2016), es posible observar el mismo patrón de comportamiento que el mostrado en la Fig. 51, donde se pueden identificar dos picos en el promedio de las mediciones de NO_x y CO. Tanto el pico entre las 7:30 y 9:30hs como entre las 21:00 y 22:00hs se estima que se deben a un pico característico relacionado con el incremento de tránsito vehicular.

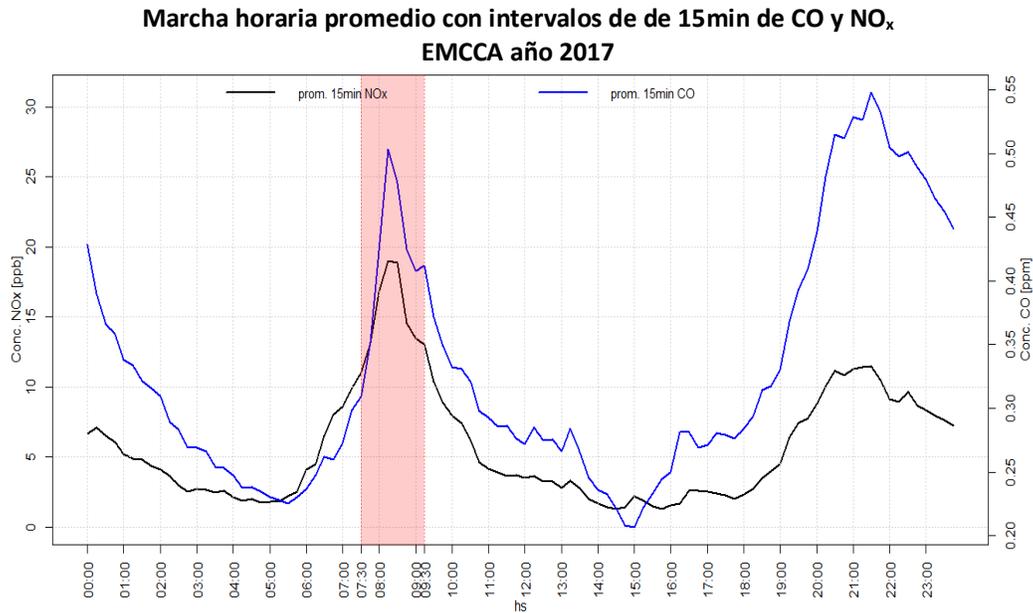


Fig. 51: Marcha horaria promedio con intervalos de medición de 15 min. EMCCA, año 2017. Resaltado en rojo la banda de tiempo seleccionada para representar la hora de la mañana en la que se sospecha el pico de emisión vehicular

También es posible observar una relación lineal entre los NO_x y el CO, que se observan en otros trabajos en los cuales se analizan emisiones debidas al tráfico, como Parrish (Parrish et. al., 2002) y Bogo (Bogo, 2004).

En la Fig. 52 se observa la relación entre las mediciones de CO y NO_x en el año 2017. Si se discriminan los grupos D, F, G y H, los cuales podrían estar asociados a otras fuentes, es posible apreciar una alta correlación ($R^2=0.73$). Los grupos D, G y H, que presentan concentraciones de CO con muy bajas concentraciones de NO_x , podrían estar relacionados con "La Fonda del Tío", un restaurante con cocina a leña el cual se encuentra a menos de 100 m de distancia. Los registros del grupo F podrían estar relacionados con la generación de NO_x durante las tormentas eléctricas; debido a las temperaturas extremas alcanzadas dentro de un canal de relámpago (Murray, 2016), inusuales pero cada vez más frecuentes en la ciudad de S. C. de Bariloche.

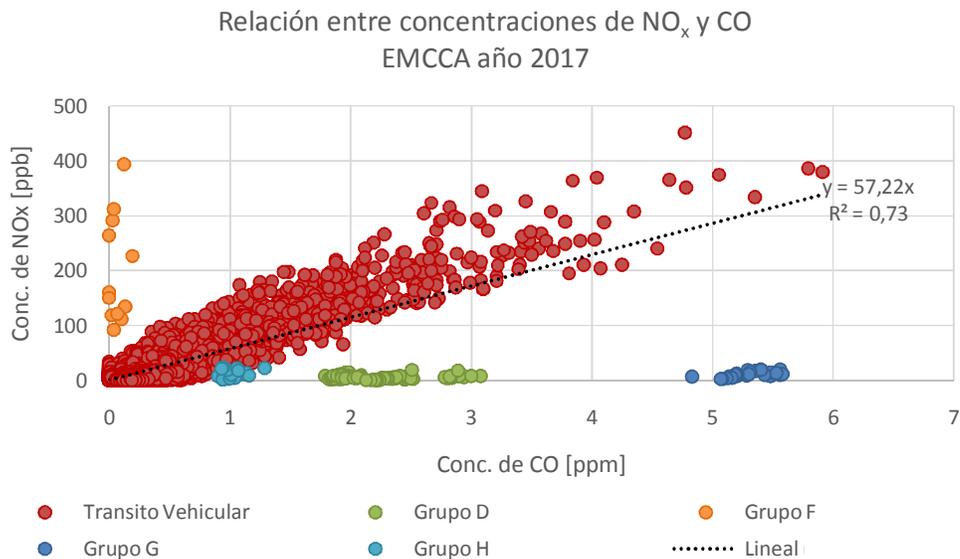


Fig. 52: Relación entre NO_x y CO con poblaciones de datos discriminadas. EMCCA, año 2017.

Si se consideran únicamente datos entre 7:30 y 9:30hs (hora pico de la mañana), es posible hallar una mayor correlación ($R^2 = 0.84$) entre los NO_x y CO. También los grupos D, F, G, H ya no se encuentran presentes, como es posible apreciar en la Fig. 53. Este resultado permite concluir que las emisiones dominantes entre las 7:30 y 9:30hs son principalmente debidas al tránsito vehicular.

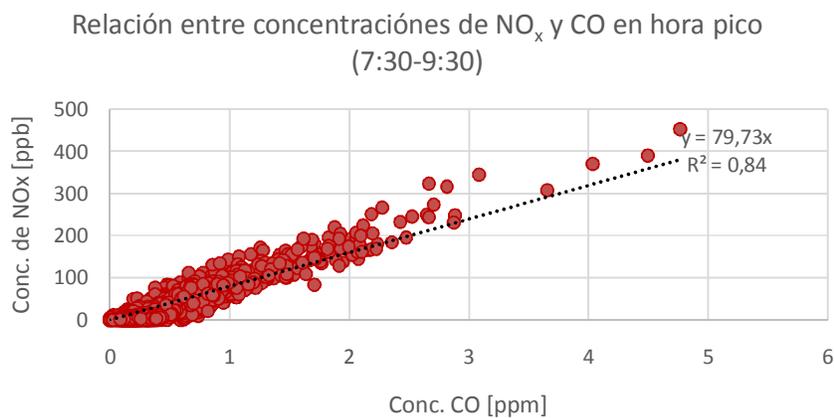


Fig. 53: Relación NO_x y CO en segmento horario 7:30 a 9:30hs. EMCCA, año 2017.

Repitiendo el análisis anterior, pero considerando únicamente los datos de las horas entre las 19:00 y 23:45hs (tarde-noche) y asumiendo que las emisiones se encuentran representadas principalmente por emisiones vehiculares, se obtuvo la Fig. 54. Durante esta fracción del día se observan picos de concentración de CO y NO_x en ambiente (ver Fig. 54) y correlación lineal similar ($R^2 = 0.85$) que en el pico de la mañana. Comparando las dispersiones registradas por la mañana con aquellas registradas por la tarde-noche, en la última se observan grupos de concentraciones identificadas como D, G y H (las cuales podrían estar asociadas a las emisiones

de la “Fonda del Tío”) que no se encuentran presentes por el rango horario de la mañana, identificado como horario pico.

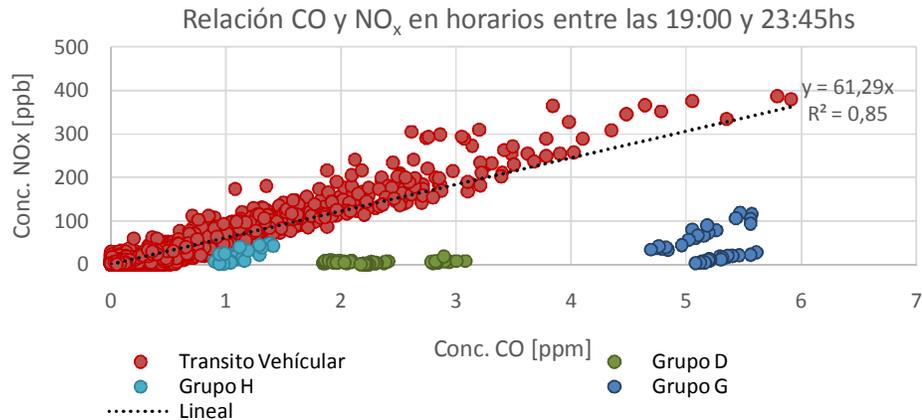


Fig. 54: Relación CO y NO_x en horarios entre las 19:00 y 23:45hs. EMCCA, año 2017.

6.2.7 Relación entre NO, NO₂ y O₃

En la sección 2.5 se presentó la relación entre ozono y los óxidos de nitrógeno. Utilizando la marcha horaria con intervalos de mediciones de 15 min de NO, NO₂ y ozono registrados el año 2017 con la EMCCA, es posible observar esta relación. En la Fig. 55 se puede apreciar por la mañana (entre las 7:30 y las 9:30hs, un rango horario en el cual en el promedio anual la radiación es baja) la concentración relativa de ozono presenta un mínimo, mientras el NO un máximo. Si se sostiene la hipótesis de que las concentraciones registradas en la franja horaria entre las 7:30 y 8:30 de la mañana son debidas principalmente al tránsito vehicular, el máximo de NO y NO₂ sería debido a que la tasa de emisión de estas especies gaseosas es mayor que la concentración de ozono presente en ese rango horario, generando un máximo de concentración de NO y NO₂ y un mínimo de concentración relativa de ozono.

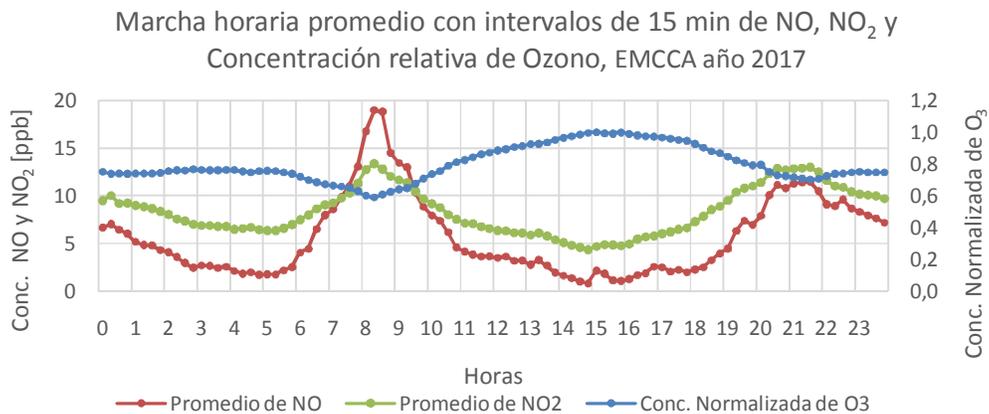


Fig. 55: Marcha horaria promedio con intervalos de 15min de NO y O₃, EMCCA año 2017. Debido a factores explicados anteriormente las concentraciones de ozono se encuentran normalizadas

En el rango horario entre las 9:30 y las 15hs es posible observar un aumento en la tasa de generación de ozono debido al incremento de la incidencia de radiación solar. Y en conjunto

con la disminución del tránsito vehicular es posible notar cómo disminuyen las concentraciones de NO y NO₂.

7 EXTENSIÓN DE RED DE MONITOREO CON SENSORES DE BAJO COSTO

7.1 MOTIVACIÓN

Debido a que la EMCCA es parte de una red de monitoreo de calidad de aire compuesta por un único nodo emplazado en el centro de la ciudad, las observaciones y el resultado de los análisis de los datos de calidad de aire registrados solo proporcionan un indicio de cuáles son las emisiones dominantes en el centro de la ciudad.

Como se ha observado en la sección 6.2, los datos de calidad de aire relevados en la EMCCA, indican que los registros son principalmente debidos a la actividad vehicular. Lo cual motiva a este trabajo a proponer la extensión de la actual red de monitoreo de calidad de aire, añadiendo nodos (monitores de calidad de aire) basados en la nueva tecnología de bajo costo.

7.2 RED DE MONITOREO DE CALIDAD DE AIRE

Una red de monitoreo de calidad del aire es el conjunto de estaciones de muestreo manual y/o, automático o semiautomático de contaminantes. A su vez, una red de monitoreo de calidad del aire es parte de un Sistema de Monitoreo de Calidad del Aire (SMCA). Es importante mencionar que un SMCA puede incluir una o más redes en el mismo sistema (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2010).

En muchos casos, el monitoreo ambiental se realiza con el objeto de contribuir al estudio de los efectos causados por los contaminantes.

Sin embargo, el monitoreo también puede ser efectuado con otros propósitos como; examinar los niveles excesivos de contaminación; determinar el cumplimiento de los estándares de calidad de aire; identificar y cuantificar las contribuciones a la contaminación de diferentes fuentes de emisión; evaluar las exposiciones a la contaminación; estimar la efectividad de las reducciones de las emisiones; evaluar el desempeño de modelos de dispersión atmosférica.

Tanto la calidad de los datos, el diseño de las estructuras y la gestión de las redes de monitoreo como la ubicación de los monitores, el tipo y las características de la instrumentación a utilizar, la operación, el mantenimiento del sistema, las metodologías de revisión, validación y utilización de la información resultante dependen de los objetivos del monitoreo (Mazzeo y Venegas, 2006).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norte América sugiere que las redes de monitoreo de calidad del aire deben estar diseñadas para cumplir con tres objetivos básicos (CFR, 2004):

- (a) Proporcionar datos de contaminación del aire al público en general de manera oportuna. Los datos se pueden presentar al público a través de mapas de calidad del aire, periódicos, sitios de Internet y como parte de pronósticos meteorológicos y avisos públicos.
- (b) Respalda el cumplimiento de los estándares de calidad del aire y el desarrollo de la estrategia de emisiones.

- (c) Apoyo a estudios de investigación de contaminación del aire.

7.2.1 Escalas de representatividad

Las estaciones de medición de calidad del aire tienen una representatividad espacial característica dentro de una red, la cual está ligada con los objetivos de medición. La representatividad es un indicador a través del cual se refleja alguna característica de una población, las variaciones de un parámetro en un punto de muestreo o las condiciones de un proceso. La escala de representatividad depende de la topografía del terreno, de su entorno, natural o urbano, de la meteorología, de las fuentes de contaminación y del tipo de contaminante que midan (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2010).

Entre más pequeña sea la escala de representatividad, más limitados y específicos son los objetivos de medición. Así, para medir el impacto de una fuente puntual es necesario utilizar escalas pequeñas, mientras que para estimar los impactos sobre la salud pública es necesario tener estaciones con una escala de representatividad a nivel vecindario/municipal o urbana. Igualmente ocurre con los contaminantes atmosféricos, el monóxido de carbono, que es poco reactivo y se dispersa fácilmente puede medirse con niveles muy aceptables de representatividad en estaciones que van de la escala micro a urbana (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2010). La descripción de estas escalas y su relación con los objetivos de monitoreo se presenta a continuación en la Tabla VII.

Tabla VII: Detalle de escalas de representatividad de mayor interés para los tipos de sitios de monitoreo de calidad de aire

Escala	Detalle
Micro escala	Define las concentraciones en los volúmenes de aire asociadas con las dimensiones del área que van desde varios metros hasta aproximadamente 100 metros.
Escala media	Define la concentración típica de áreas de hasta varias cuerdas de tamaño de ciudad con dimensiones que van desde aproximadamente 100 metros hasta 500 metros.
Escala de vecindario	Define concentraciones dentro de un área extendida de la ciudad que tiene un uso del suelo relativamente uniforme con dimensiones en el rango de 0.5 a 4.0 kilómetros. Las escalas de vecindario y urbanas que se enumeran a continuación tienen el potencial de superponerse en aplicaciones que se refieren a contaminantes del aire formados de forma secundaria o distribuidos homogéneamente.
Escala urbana	Define concentraciones dentro de un área de dimensiones similares a la ciudad, del orden de 4 a 50 kilómetros. Dentro de una ciudad, la ubicación geográfica de las fuentes puede resultar en que no haya un solo sitio que pueda decirse que represente la calidad del aire a escala urbana.
Escala regional	Define generalmente un área rural de geografía razonablemente homogénea sin grandes fuentes, y se extiende desde decenas hasta cientos de kilómetros.
Escalas nacionales y globales	Estas escalas de medición representan concentraciones que caracterizan a la nación y al mundo en general.

Fuente: (CFR, 2004)

La distribución espacial de los monitores deberá hacer coincidir correctamente la escala espacial representada por la muestra de aire monitoreado (Tabla VII) con la escala espacial más adecuada para el tipo de sitio de monitoreo (Tabla VIII), el contaminante del aire que se medirá y el objetivo de monitoreo. Por lo tanto, la escala espacial de representatividad se describe en términos de las dimensiones físicas de la parcela de aire más cercana a un sitio de monitoreo a través del cual las concentraciones reales de contaminantes son razonablemente similares. Las escalas de representatividad de mayor interés para los tipos de sitios de monitoreo descritos anteriormente se detallan en la Tabla VIII.

Tabla VIII: Relación entre tipos de sitios y escalas representativas

Tipo de Sitio	Escala de emplazamiento adecuada
Alta concentración	Micro, media, vecindario (a veces urbana o regional para contaminantes de formación secundaria).
Orientado a la población	Vecindario, urbana.
Fuente de impacto	Micro, media, vecindario.
General/Fondo y transporte regional	Urbana, regional.
Impactos relacionados con el bienestar	Urbana, regional.

Fuente:(CFR, 2004)

La ubicación adecuada de un monitor requiere la especificación del objetivo de monitoreo, los tipos de sitios necesarios para cumplir el objetivo y luego la escala espacial de representatividad deseada (CFR, 2004),(Mazzeo y Venegas, 2006).

La selección de zonas para la medición de la calidad de aire no tiene un criterio o método consensuado, cada país tiene una guía o manual para establecer las redes de calidad de aire que se ajustan a los objetivos que estos han fijado; Estados Unidos utiliza el Code of Federal Regulation(CFR, 2004), México cuenta con un “Manual de Redes estaciones y equipos de Medición de la calidad del aire”, Bogotá cuenta con el “protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire”(Ministerio de Ambiente Vivivenda y Desarrollo Territorial de Bogotá, 2010). Los sitios de monitoreo en la Unión Europea se determinan según la Directiva de calidad del aire de la UE 2008/50 / EC, que define claramente el número mínimo de estaciones de monitoreo fijas para cada contaminante objetivo según los niveles de contaminación del aire, la población y el área de cobertura.En Argentina (Mazzeo y Venegas, 2006)proponen el diseño de una red de monitoreo de calidad de aire para la ciudad de Buenos Aires.

7.3 MONITOR DE CALIDAD DE AIRE DE BAJO COSTO

Históricamente, los enfoques para monitorear la contaminación del aire por lo general utilizan equipos estacionarios costosos y complejos que poseen instrumentos de medición precisos. Estos requieren de un mantenimiento y calibración permanente cuyo costo supera ampliamente las decenas de miles de dólares cada uno. En consecuencia, esto trae aparejado una gran limitación en el número de equipos monitores de calidad de aire dentro de una red(Cremades et al., 2013; Snyder et al., 2013).

Con el avance de las tecnologías, que permiten el desarrollo de sensores de menor tamaño y bajo costo de producción, se da un nuevo paradigma en cuanto al desarrollo de estaciones. Debido a que el concepto de bajo costo es relativo.En laTabla IX se simplifica la definición de nivel por costo de las tecnologías potenciales y los usuarios principales que ha establecido la EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 2013).El término “bajo costo” ha sido identificado coloquialmente por la EPA, como dispositivos que cuestan menos de U\$D 2500, especialmente porque este es el valor que a menudo definen los límites de inversión de capital por parte de científicos ciudadanos (Morawska et al., 2018).

Adicionalmente el término “sensor / monitor” a veces es utilizado para referirse tanto al componente de medición, así como a todo el sistemas de monitoreo, incluyendo uno o múltiples sensores / monitores, gabinetes, pantalla de datos (opcional), batería u otra fuente de alimentación y diversos componentes para el almacenamiento de datos, transmisión y recuperación (Morawska et al., 2018). En este TFI, utilizaremos el término "sensor" para el componente de medición y el término "monitor" para todo el sistema de monitoreo. Ya que el "sensor" será de poca utilidad sin los componentes de soporte, y además la mayoría de la información reportada en la literatura es en realidad sobre "monitores" y sus redes (Morawska et al., 2018).

Tabla IX: Definición de nivel por costo y usuarios

Rango de Costos (U\$D)	Usuarios anticipados
------------------------	----------------------

Nivel V (más sofisticados)	10 000 a 50 000	Regulación (complementar el monitoreo existente –ambiente y fuente)
Nivel IV	5 000 a 10 000	Regulación (complementar el monitoreo existente –ambiente y fuente)
Nivel III	2 000 a 5 000	Grupos comunitarios y reguladores (complementar el monitoreo existente - ambiente y fuente)
Nivel II	100 a 2 000	Grupos de la comunidad
Nivel I (más limitados)	Menos de 100	Ciudadanos (educativo y propósitos de salud personal)

Fuente: (U.S. Environmental Protection Agency, 2013)

La valoración y la selección de la técnica más apropiada dependerán de los objetivos para los cuales se efectúan las mediciones y de los recursos económicos existentes para cumplir con esos objetivos. Los muestreadores-analizadores continuos y los sensores remotos proporcionan datos temporales que pueden ser utilizados para conocer la evolución y distribución de la contaminación. Sin embargo, los costos de los instrumentos y del mantenimiento son altos y requieren un considerable servicio técnico que en algunos países en vía de desarrollo es difícil de afrontar (Mazzeo y Venegas, 2006). Sin embargo, el creciente avance de la tecnología crea un nuevo paradigma basado en el desarrollo de una nueva generación de sensores económicos (Nivel I y Nivel II de la Tabla IX), pequeños, fácil de usar y capaces de proporcionar datos con resolución temporal casi en tiempo real (Snyder et al., 2013; Cano, Luna y Talavera, 2017).

Este nuevo paradigma propone el uso de una red conformada por monitores de bajo costo para analizar las concentraciones en tiempo casi real de diferentes contaminantes del aire. Esta red puede ser utilizada para una variedad de tareas de gestión de la contaminación del aire, tales como (i) suplementar el monitoreo convencional de la contaminación del aire; (ii) mejorar el vínculo entre la exposición a contaminantes y la salud humana, (iii) gestionarla respuesta a emergencias, (iv) identificación de la fuente, (v) sensibilización de la comunidad y compromiso con los problemas de calidad de aire (Rai et al., 2017).

Rai realiza una revisión exhaustiva de la literatura científica (Rai et al., 2017), en la cual evalúa el desempeño de varios sensores de bajo costo comercialmente disponibles para medir PM y contaminantes gaseosos en el exterior. Junto con Borrego (Borrego et al., 2018) y Castell (Castell et al., 2017) concluyen que la calidad de los datos sigue siendo una preocupación importante que dificulta la adopción generalizada de tecnología de sensores de bajo costo. La variación en las respuestas de estos, dependiendo de las condiciones meteorológicas o la intensidad de la emisión, los hacen inapropiados para aplicaciones regulatorias. Sin embargo, los monitores de bajo costo tienen un potencial enorme para establecer las primeras aproximaciones a lugares donde de otra forma no se podría hacer por los costos que implican la instalación de otros equipos.

7.4 COMPONENTES DE UN MONITOR DE BAJO COSTO

El monitor de bajo costo propuesto para extender la red de calidad de aire se encuentra basado, conforme al diseño del Monitor Abierto de Calidad del Aire (MACAI), la segunda versión del prototipo de monitor de calidad de aire desarrollado por la Universidad Nacional de Cuyo (Cremades et al., 2013).

7.4.1 Sensor de humedad relativa y temperatura

El DHT22 es un sensor digital de temperatura y humedad de bajo costo. Utiliza un sensor capacitivo de humedad y un termistor para medir el aire circundante, estos emiten una señal digital la cual es convertida por un controlador en un dato numérico. El único inconveniente de este sensor es que sólo se pueden realizar muestreos en intervalos de 2 segundos, así que las lecturas que se pueden realizar serán mínimo cada 2 segundos. En la Tabla X detallan las especificaciones del sensor.

Tabla X: Especificaciones de los sensores de Humedad y Temperatura

	Model	DHT22
	Elemento sensor	Capacitor de polímero
	Rango de operación	0-100%HR; Temperatura 40-80°C
	Precisión	Humedad $\pm 2\%$ HR (Max $\pm 5\%$ HR); Temperatura $\pm 0.5^\circ\text{C}$
	Resolución o sensibilidad	Humedad 0.1%HR; Temperatura 0.1°C
	Repetitividad	Humedad $\pm 1\%$ HR; Temperatura $\pm 0.2^\circ\text{C}$
	Histéresis de sensor de humedad	$\pm 0.3\%$ HR
	Estabilidad a largo plazo	$\pm 0.5\%$ HR/año

Fuente: (Aosong Electronics Co., 2015)

7.4.2 Sensores de gas

7.4.2.1 Sensores de óxido metálico

El principio básico de los sensores de óxido metálico es el cambio de la resistencia de la capa de detección en el sensor en presencia de los gases objetivo.

Para gases oxidantes como el ozono o el óxido de nitrógeno, la resistencia aumentará; para gases reductores tales como monóxido de carbono o carbono orgánico volátil (COV), la resistencia disminuirá. En términos más simples, los gases reductores eliminan algunas de las especies de oxígeno "aislantes", lo que hace que la resistencia general disminuya. Alternativamente, los gases oxidantes se agregan a las especies de oxígeno aislador causando que la resistencia aumente.

Estas reacciones ocurren a temperaturas elevadas y, por lo tanto, la capa de detección debe calentarse con un calentador integrado.

La variación de la resistencia debido a la variación de la concentración de gas no tiene una respuesta lineal. La respuesta puede medirse y ajustarse a una relación polinómica. Debido a este y otros factores, los sensores se emplean mejor cuando el usuario final está buscando detectar instancias o tendencias de presencia de gas en lugar de buscar una alta precisión, como la lograda por sensores más sofisticados. En la Tabla XI se detallan las especificaciones de los sensores de gas.

Tabla XI: Especificaciones de los sensores de óxido de metal

Sensor	Modelo	Gases detectables	Rango
	MiCS-5524	Monóxido de carbono CO Etanol C ₂ H ₆ OH Hidrógeno H ₂ Amoniac NH ₃ Metano CH ₄	1 – 1000ppm 10 – 500ppm 1 – 1000ppm 1 – 500ppm >1000ppm
	MiCS-2714	Dióxido de nitrógeno NO ₂ Hidrogeno H ₂	0.05 – 10ppm 1 – 1000ppm
	MiCS-2614	Ozono O ₃	10 – 1000ppb

Fuente: (SGX sensortech, 2017; SGX Sensortech, 2017b, 2017a)

Una de las características de los sensores de bajo costo es la sensibilidad cruzada; los sensores de óxido de metal son sensores no específicos y no es posible la discriminación entre especies químicas reductoras u oxidantes. Además, los gases de sensibilidad cruzada positiva con las propiedades oxidantes opuestas producirán cambios negativos aparentes en la concentración de gas medida. El ajuste de los filtros, la adición de dopantes y la optimización de la temperatura de operación pueden ayudar a reducir los efectos, pero en su mayor parte el grado de sensibilidad cruzada siempre estará presente (SGX sensortech, 2017; SGX Sensortech, 2017a, 2017b).

Los resultados obtenidos en el trabajo de Peterson et al. (Peterson et al., 2017) sugieren que los sensores de gas semiconductor de óxido metálico tienen suficiente sensibilidad y capacidad de respuesta para ser utilizados para analizar la calidad del aire urbano. También concluye que queda por estudiar el uso de dichos sensores en implementaciones a largo plazo, sin embargo su bajo costo los hace muy adecuados para campañas con escalas de tiempo de un mes en entornos urbanos o como sensores móviles.

7.4.2.2 Sensores electroquímicos

Son sensores de gas amperométricos, es decir, sensores que generan una corriente proporcional a la fracción volumétrica del gas. En la Fig. 56 se muestra un típico sensor electroquímico con dos electrodos en contacto con un líquido electrolito.

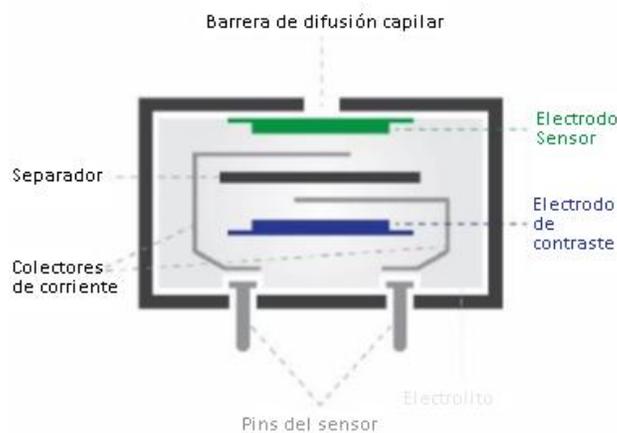


Fig. 56: Esquema del sensor de gas electroquímico de 2 electrodos.

El gas se mide en el electrodo de trabajo (o sensor). Este suele ser un metal catalítico seleccionado para optimizar la reacción del gas objetivo. El gas medido entra por la barrera de difusión capilar y reacciona con el electrodo. Los electrones que resultan de la reacción electroquímica fluyen hacia o desde el electrodo de trabajo a través de un circuito externo, basado en la cantidad de gas que está reaccionando. La corriente del electrodo de trabajo es la señal de salida del sensor. La relación entre la corriente del electrodo de trabajo y la concentración de gas es lineal. En la Tabla XII y

Tabla XIV se detallan las especificaciones del sensor electroquímico y en la Tabla XV se presenta la información referida a la sensibilidad cruzada del sensor de dióxido de azufre.

Tabla XII: Especificaciones del sensor electroquímico de SO₂

Sensor	Modelo	Gases detectables	Rango
	3SP_SO2_20	Dióxido de azufre SO ₂	0-20ppm

Fuente:(SPEC sensors, 2017b)

Tabla XIII: Sensibilidad cruzada del sensor de dióxido de azufre.

Gas/Vapor	Concentración	Respuesta típica ppmSO ₂
Metano	500 ppm	0.7
Amoniaco	100 ppm	< 0.2
Dióxido de nitrógeno	10 ppm	1.4
Sulfuro de hidrogeno	25 ppm	142.3
Monóxido de carbono	400 ppm	7.3
Ozono	5 ppm	-3.3
Dióxido de azufre	20 ppm	20
Óxido de nitrógeno (NO)	50 ppm	90.5
Cloro	10 ppm	-2.8
n-Heptano	500 ppm	-0.7

Fuente:(SPEC sensors, 2017b)

Tabla XIV: Especificaciones del sensores electroquímico de H₂S

Sensor	Modelo	Gases detectables	Rango
--------	--------	-------------------	-------

	3SP_H2S_50	Sulfuro de hidrógeno H ₂ S	0-50ppm
---	------------	---------------------------------------	---------

(SPEC sensors, 2017a)

Tabla XV: Sensibilidad cruzada del sensor de sulfuro de hidrógeno.

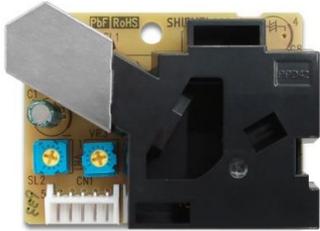
Gas/Vapor	Concentración	Respuesta típica ppmH ₂ S
Metano	500 ppm	0.1
Amoniaco	100 ppm	0.1
Dióxido de nitrógeno	10 ppm	-2.0
Sulfuro de hidrogeno	25 ppm	25
Monóxido de carbono	400 ppm	1.1
Ozono	5 ppm	-0.9
Dióxido de azufre	20 ppm	1.7
Óxido de nitrógeno (NO)	50 ppm	1.2
Cloro	10 ppm	-2.2
n-Heptano	500 ppm	< 0.05

Fuente:(SPEC sensors, 2017a)

7.4.3 Material particulado

En el mercado existen varios modelos de sensores de bajo costo para el análisis de material particulado, el más probado y con mejores resultados es el sensor Shinyei. Por este mismo motivo se propone utilizar este sensor en la construcción de un monitor de bajo costo. En la Tabla XVI se muestran las especificaciones técnicas del sensor de material particulado.

Tabla XVI: Especificaciones técnicas del sensor de material particulado

Sensor	Modelo	Material particulado	Rango
	Shinyei PPD42NJ	Radio mayor a 1µm	0 – 28.000pcs*/litro 0 – 8.000pcs*/0.01 PieCúbico (1Pie Cúbico=283ml) pcs*: particulas

Fuente: (SHINYEI TECHNOLOGY CO., 2010)

7.4.3.1 Principio de funcionamiento del sensor de material particulado

El sensor Shinyei PPD42NJ de material particulado opera en 3 etapas descritas en la Fig. 57:

1. Un flujo de aire ascendente es generado por una resistencia o calentador. El haz de luz infrarroja del emisor de luz (LED) se encuentra enfocado mediante una lente hacia el punto de medición en el centro.
2. Las partículas ingresan en la caja del sensor debido al flujo de aire ascendente generado por la resistencia del calentador.
3. Las partículas atraviesan el punto de medición y el receptor de luz recibe dispersión de luz a través de la lente y la transforma en señal de pulso que corresponde a la concentración por unidad de volumen de partículas (SHINYEI TECHNOLOGY CO., 2010).

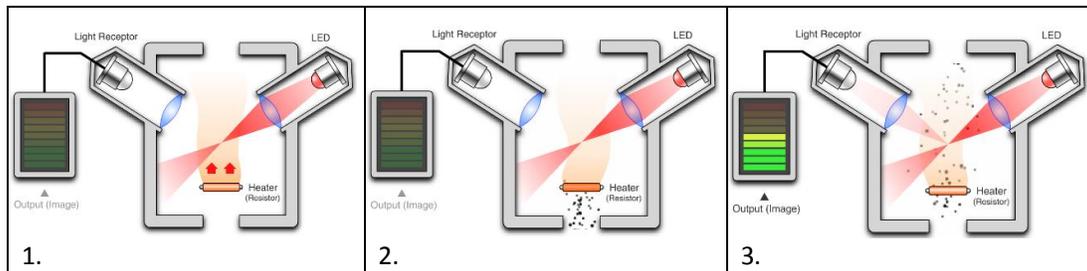


Fig. 57: Diagrama de operación del sensor de partículas Shinyei. Obtenido de https://www.shinyei.co.jp/stc/eng/optical/main_dust.html

7.5 PROPUESTA DE CRONOGRAMA DE CALIBRACIÓN DE LA RED DE MONITOREO DE BAJO COSTO

Ya se ha mencionado el requisito de una continua calibración para los sensores de bajo costo. Para cumplir con ésta, se propone realizar un cronograma de calibración el cual al cabo de una semana todos los equipos deben haber sido calibrados una vez. Para esto se propone reemplazar un monitor por día de la semana quitando el equipo a calibrar y colocando otro calibrado en su reemplazo. El equipo desmontado se llevaría a laboratorio, en este caso se utilizaría la EMCCA como parámetro de calibración debido a que la misma cumple con certificaciones internacionales, donde sería calibrado para utilizarlo como reemplazo del próximo equipo.

7.6 PRESUPUESTO DE CONSTRUCCIÓN DE MONITORES DE BAJO COSTO

En base a la sección 6.2 el análisis de los datos de la EMCCA de S.C. de Bariloche, con solo un año de datos, parece indicar que las emisiones registradas por la EMCCA son principalmente debidas a tráfico vehicular. Debido a las características y ventajas que presentan las estaciones de bajo costo detalladas en la sección 7.3. Se propone realizar una ampliación de la actual red de monitoreo de calidad de aire de S. C. de Bariloche compuesta únicamente por la EMCCA, mediante la instalación de monitores de calidad de aire urbano compuesta por un conjunto de estaciones autónomas fijas, de bajo costo de construcción, operación y mantenimiento basado en hardware libre y sensores electrónicos de óxidos metálicos. En esta propuesta, los equipos deberían ser capaces de medir ozono, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono y material particulado, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y variables meteorológicas como temperatura y humedad relativa.

A continuación se detallan en la Tabla XVIII los costos para la construcción de una estación de monitoreo de calidad de aire de bajo costo, considerando que se dispone del conocimiento para su armado y puesta en funcionamiento y calibración.

Tabla XVII: Valores detallados por elementos de un monitor de bajo costo

Sensor	Descripción	Rango de detec.	Costo (U\$D)		
			mín	máx	media
MICS-2614 ^a	detector de O ₃	10 - 10 000 ppb	3	5	4
MICS-5524 ^b	detector de CO	1 - 1 000 ppm	8.9	14.7	11.8
MICS-2714 ^c	detector de NO ₂	0.05 - 10 ppm	8.1	13.2	10.7
DHT22	Humedad relativa y temperatura	0-100%	4	8	6
Shinyei PPD42NS	Sensores de partículas	PM ₁₀ y PM _{2.5}	7.4	9.7	8.6
SPEC SO ₂ Sensor	Sensor SO ₂	0-20 ppm	20	20	20
SPEC H ₂ S Sensor	Sensor H ₂ S	0-50 ppm	20	20	20
RTC (Real time clock)	Reloj de tiempo real a batería		3	4	3.5
Sub Total			74	95	85

^aen reemplazo del MICS-2611.

^ben reemplazo del MICS-5521.

^cen reemplazo del MICS-2710.

Controlador, almacenamientos y transmisión de datos

Modulo	Descripción	Costo (U\$D)		
		mín	máx	media
Arduino Mega 2560	Placa controladora de los sensores	11.0	34.0	23.0
módulo SD card	Lector de Tarjeta SD	4.0	12.0	8.0
shield de Bluetooth	Transmisor Bluetooth	1.8	3.1	2.5
Tarjeta SD	32GB	5.5	10.0	7.8
Modem-SIM900- TTL UART GSM/GPRS	Módulo GSM/GPRS transmisión de datos	18.0	29.0	23.5
Sub total		40	88	65

		Costo (U\$D)		
		mín	máx	Media
Varios				
Detalle				
Placas PCB	Sócalo de placa impresa para sensores de gas (20mm x13mm), 3 unidades	1.2	3	2.1
Caja de luz estanca	165mmx125mmx80mm	6.3	7.5	7.0
Envío	A Argentina y hacia S. C. de Bariloche	25.0		25.0
Sub total		33.0		36.0
TOTAL		147		186

Los valores de las distintas partes fueron estimados en base a los precios en mercados como Amazon, eBay, Aliexpress y otros. Esto se debe a que la mayoría de los sensores no se encuentran disponibles en el mercado local. La calibración y operación representan costos que no se han podido estimar debido a que el presupuesto se encuentra basado en una adaptación a la segunda versión del prototipo de monitor de calidad de aire (MACA) desarrollado por la Universidad Nacional de Cuyo (Cremades et.al., 2013) el cual se encuentra en etapa de desarrollo y aún no es posible contar con tal información.

8 DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES FINALES

En este trabajo se han analizado los datos de calidad de aire registrados por la EMCCA emplazada en la ciudad de S.C. de Bariloche. Basados en los resultados hallados se ha explorado la posibilidad de ampliar la red de monitoreo utilizando sensores de bajo costo.

A partir del análisis de los datos de calidad de aire se ha demostrado que el sitio de emplazamiento de la EMCCA, decidido por Secretaría de Desarrollo Urbano con el asesoramiento de INVAP, ha cumplido con el propósito de reflejar satisfactoriamente la contaminación de tipo urbana y vehicular. Los datos analizados reflejan como las concentraciones de NO_x, CO y PM aumentan en los horarios en los que el tránsito vehicular es elevado, un comportamiento que también es observado en otros sitios como la Ciudad autónoma de Buenos Aires, Argentina (Bogo, 2004), Nashville, Tennessee y Boulder, Colorado, EE.UU (Parrish et al., 2002), Szeged, Hungría (Makra, 2000) y Singapur, Malasia (Sailesh N. y Balasubramanian, 2016). También fue posible hallar una correlación significativa ($R^2=0.84$) entre los NO_x y CO en el horario de máximo tráfico vehicular, el cual también se ha verificado con coeficientes de determinación similares por Parrish (Parrish et.al., 2002) y Bogo (Bogo, 2004).

Pese a no poder realizar un análisis cuantitativo, se observa de manera cualitativa una relación entre la radiación solar y la generación de ozono troposférico así como el efecto que tiene el NO en la destrucción del mismo.

También ha sido posible hallar dos días consecutivos en los que se observó la influencia de variables meteorológicas, como la velocidad del viento y la precipitación, en la disminución de los contaminantes mediante los procesos de transporte y deposición.

Considerando los hallazgos tras el análisis de los datos de calidad de aire, se recomienda la ampliación de la red de monitoreo de calidad de aire orientada al control de los contaminantes emitidos por el tráfico vehicular. Una opción para su ampliación es la utilización de sensores de

bajo costo. Siempre teniendo en consideración que los datos obtenidos con los mismos no pueden ser utilizados para establecer normativas de calidad de aire. Aun así, es de gran utilidad para el conocimiento general del estado de la calidad de aire y el desarrollo de un sistema de gestión de calidad de aire adecuado.

En base a la bibliografía consultada, se concluye que los sensores de bajo costo aún no se encuentran lo suficientemente desarrollados para su implementación para el desarrollo de redes de monitoreo de calidad de aire destinadas a la aplicación de normativas y control de emisiones. Sin embargo el fácil manejo, el tamaño sumamente compacto y el bajo costo convierten a estos sensores en una herramienta con un altísimo potencial para su utilización en la exploración de zonas en las cuales se podría desplegar una red de monitoreo de calidad de aire. Al mismo tiempo permite potenciar las capacidades de un equipo valioso como la EMCCA, trasladando de una manera indirecta la inversión realizada en la misma a los sitios donde se desplieguen los monitores de bajo costo.

La fácil construcción de monitores de calidad de aire de bajo costo posibilita el acceso a datos de calidad de aire a la población general. Esto permitiría una mayor concientización acerca de la contaminación atmosférica.

Debido que es la primera experiencia en la ciudad y el tiempo que lleva funcionando, la EMCCA aún se encuentra atravesando una etapa de puesta en marcha con el consecuente proceso de aprendizaje.

En el transcurso de este TFI se identificaron las siguientes líneas de investigación que podrían ser desarrolladas en trabajos futuros:

- Verificación de la correlación entre las emisiones del tráfico vehicular (NO_x , NO , CO , PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) y la densidad de tráfico.
- La generación de un sistema de autogestión mediante el cual la EMCCA podría realizar tareas de calibración diarias y reportes de errores detallados.
- Desarrollo de una metodología para la selección de sitios de monitoreo de calidad de aire para S. C. de Bariloche.
- Realizar una propuesta para la ampliación de la red de monitoreo de calidad de aire de S. C. de Bariloche dirigida al análisis de las emisiones de fuentes móviles.
- Desarrollo de monitores de calidad de aire de bajo costo.
- Desarrollo de un sistema de calibración para los monitores de calidad de aire de bajo costo utilizando la EMCCA como patrón de referencia.

REFERENCIAS

- Ahrens, C. D., y Henson, R. (2014). *Meteorology Today An Introduction to Weather, Climate, and the Environment*. Cengage Learning (11.^a ed., Vol. 53). Boston, MA 02210.
- Aosong Electronics Co., L. (2015). DHT22: Technical Specification. Renhe Town, Baiyun District, Guangzhou, China Digital-output. Recuperado a partir de <http://www.aosong.com>
- Baird, C., y Cann, M. (2014). *Environmental Chemistry* (5.^a ed.). New York: W. H. Freeman and Company. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Bogo, A. H. (2004). *Monitoreo y análisis de la contaminación atmosférica en la Ciudad de Buenos Aires*. Universidad de Buenos Aires. Recuperado a partir de http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3759_Bogo.pdf%0ACita
- Borrego, C., Ginja, J., Coutinho, M., Ribeiro, C., Karatzas, K., Sioumis, T., ... Penza, M. (2018). Assessment of air quality microsensors versus reference methods: The EuNetAir Joint Exercise – Part II. *Atmospheric Environment*, 193(2), 127-142. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.028>
- Brock, F. V., y Scott J., R. (2001). *Meteorological mesurment systmes*. Oklahoma: OXFORD UNIVERSITY PRESS.
- Cano, L., Luna, A., y Talavera, A. (2017). Uso de sensores electroquímicos de bajo costo para el monitoreo de la calidad del aire en el distrito de San Isidro - Lima – Perú. San Isidro, Lima, Perú. Recuperado a partir de <http://repositorio.up.edu.pe/bitstream/handle/11354/1845/DD1705.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Castell, N., Dauge, F. R., Schneider, P., Vogt, M., Lerner, U., Fishbain, B., ... Bartonova, A. (2017). Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates? *Environment International*, 99, 293-302. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007>
- Chi-Hsin, S. J. (2003). *Hydrogen sulfide: human health aspects* (Primera). *Hydrogen sulfide;human health aspects*. Ginebra, Suiza: WHO. Recuperado a partir de http://www.who.int/pcs/pubs/pub_cicad.htm.
- Cremades, P., Castro, F., Fernandez, R., Clausen, R., y Puliafito, E. (2013). DESARROLLO DE UN MONITOR ABIERTO DE CALIDAD DEL AIRE (MACA). Recuperado a partir de <http://monitorabierto.wikidot.com/desarrollo:prototipo2>
- Delmas, R., Jambert, C., y Dominique, S. (1997). Global inventory of NOx sources. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48(1-2), 51-60. <https://doi.org/48.51-60.10.1023/A:1009793806086>.
- Environnement s.a. (2011a). ADDENDUM PARA EL MANUAL TÉCNICO DEL ANALIZADOR AF22M. Recuperado a partir de <http://www.environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2011b). CO12MA - TECHNICAL MANUAL. Recuperado a partir de <http://www.environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2011c). CPM -TECHNICAL MANUAL. Recuperado a partir de <http://www.environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2011d). *IR Gas Filter Correlation Carbon Monoxide Analyzer CO12M*. Recuperado a partir de www.environnement-sa.com

- Environnement s.a. (2011e). Manual Técnico-AF22M. Recuperado a partir de <http://www.environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2011f). MP101M TECHNICAL MANUAL. Recuperado a partir de <http://www.environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2011g). O342M MANUAL TECHNICAL MANUAL. Recuperado a partir de <http://www.environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2012). AC32MA - TECHNICAL MANUAL. Recuperado a partir de <http://environnement-sa.com>
- Environnement s.a. (2017). Automatic & real-time Suspended Particulate Monitor MP101M with CPM option. Recuperado a partir de www.environnement-sa.com
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2010). *Manual 3 Redes Estaciones y Equipos de Medición de la Calidad del Aire*. México. Recuperado a partir de <https://sinaica.inecc.gob.mx/pags/guias.php>
- Kgabi, N. A., y Sehloho, R. M. (2014). Seasonal Variations of Tropospheric Ozone Concentrations. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*, 12(5).
- LSI Lastem srl. (2014). First & second class Pyranometers User manual.
- Makra, L. (2000). The Role of Traffic in Modifying Air Quality in a Medium-Sized City, Szeged, Hungary. *Department of Climatology and Landscape Ecology, University of Szeged*. Szeged, Hungría. Recuperado a partir de <https://www.intechopen.com/books/air-quality-measurement-and-modeling/the-air-quality-influences-of-vehicular-traffic-emissions>
- Mazzeo, N. A., y Venegas, L. E. (2006). Red de monitoreo de calidad del aire para áreas urbanas: Diseño y representatividad espacial. En *XXX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS*. (pp. 1-13). Punta del Este, Uruguay.
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial de Bogotá. (2010). Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire. Bogotá.
- Morawska, L., Thai, P. K., Liu, X., Asumadu-Sakyi, A., Ayoko, G., Bartonova, A., ... Williams, R. (2018). Applications of low-cost sensing technologies for air quality monitoring and exposure assessment: How far have they gone? *Environment International*, 116, 286-299. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.018>
- Murray, L. T. (2016). Lightning NO_x and Impacts on Air Quality. *Current Pollution Reports*, 2(2), 115-133. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0031-7>
- Onursal, B., y Gautam, S. P. (1997). Contaminación atmosférica por vehículos automotores. Experiencias recogidas en siete centros urbanos de América Latina. *Banco Mundial*. Recuperado a partir de <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/001083/Course2/Lecturas/Vehiculos/chapter0.pdf>
- Parrish, D. D., Trainer, M., Hereid, D., Williams, E. J., Olszyna, K. J., Harley, R. A., ... Fehsenfeld, F. C. (2002). Decadal change in carbon monoxide to nitrogen oxide ratio in U.S. vehicular emissions. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 107(D12), 5-9.
- Pereyra, F. X. (2007). Geomorfología urbana de San Carlos de bariloche y su influencia en los peligros naturales, Rio Negro. *Revista de la Asociacion Geologica Argentina*, 62(2), 309-320.

- Peterson, P. J. D., Aujla, A., Grant, K. H., Brundle, A. G., Thompson, M. R., Hey, J. Vande, y Leigh, R. J. (2017). Practical use of metal oxide semiconductor gas sensors for measuring nitrogen dioxide and ozone in urban environments. *Sensors (Switzerland)*, 17(7), 1-25. <https://doi.org/10.3390/s17071653>
- Rai, A. C., Kumar, P., Pilla, F., Skouloudis, A. N., Di Sabatino, S., Ratti, C., ... Rickerby, D. (2017). End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. *Science of the Total Environment*, 607-608, 691-705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.266>
- Sailesh N., B., y Balasubramanian, R. (2016). The Air Quality Influences of Vehicular Traffic Emissions. En P. J. Sallis (Ed.), *Air Quality - Measurement and Modeling* (p. 22). IntechOpen. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/64692>
- Seinfeld, J. H., y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. *Atmospheric Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.882420>
- SGX sensortech. (2017). MiCS-2614 Datasheet (1087 rev 5), 1-5. Recuperado a partir de <https://aqicn.org/air/view/sensor/spec/o3.sgx-mics2614.pdf>
- SGX Sensortech. (2017a). MiCS-2714 Datasheet (1107 rev 6), 1-5. Recuperado a partir de https://www.sgxensortech.com/content/uploads/2014/08/1107_Datasheet-MiCS-2714.pdf
- SGX Sensortech. (2017b). MiCS-5524 Datasheet (1084 rev 6), 1-5. Recuperado a partir de https://www.sgxensortech.com/content/uploads/2014/07/1084_Datasheet-MiCS-5524-rev-8.pdf
- SHINYEI TECHNOLOGY CO., L. (2010). Shinyei PPD42NJ Datasheet. *Product Design and Development*, 2(3), 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.jss.2013.11.1097>
- Silva Júnior, R. S. da,, Oliveira, M. G. L. de, y Aandrade, M. de F. (2009, marzo). Weekend/weekday differences in concentrations of ozone, nox, and non- methane hydrocarbon in the metropolitan area of são paulo. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v.24(2), 100-110.
- 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 and Technology*, 47(20), 11369-11377. <https://doi.org/10.1021/es4022602>
- Souza, A. de, Aristone, F., Kumar, U., Kovač-Andrić, E., Arsić, Mi., Ikefuti, P., y Sabbah, I. (2017). Analysis of the correlations between NO, NO2 and O3 concentrations in Campo Grande – MS, Brazil. *European Chemical Bulletin*, 6(7), 284-291. Recuperado a partir de http://www.eurchembull.com/index.php/ECB/article/view/2014/pdf_120
- SPEC sensors. (2017a). H2S Datasheet (Package 110-303). Recuperado a partir de http://www.spec-sensors.com/wp-content/uploads/2016/10/3SP_H2S_50-P-Package-110-303.pdf
- SPEC sensors. (2017b). SO2 Datasheet (Package 110-601). Recuperado a partir de https://www.spec-sensors.com/wp-content/uploads/2016/02/3SP_SO2_20-P-Package-110-601.pdf
- Tapia Portugal, W., y Andrade, M. (2011). Caracterización de la concentración de ozono superficial en la ciudad de la paz en el régimen de madrugada. *Revista boliviana de física*, 18, 26-36.

- U.S. Environmental Protection Agency. (2013). DRAFT Roadmap for Next Generation Air Monitoring, (March). Recuperado a partir de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/roadmap-20130308.pdf>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2015). Criteria Air Pollutants. *America's Children and the Environment*, (October), 1-22. Recuperado a partir de https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/ace3_criteria_air_pollutants.pdf
- U.S. Environmental Protection Agency. (2016). *List of designated reference and equivalent methods*.
- Vaisala. (2012). *USER'S GUIDE Vaisala Weather Transmitter*. Finland. Recuperado a partir de <http://www.vaisala.com/>
- Wallace, J. M., y Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric science, an introductory survey*. (R. Dmowska, D. Hartmann, y H. T. Rossby, Eds.), *INTERNATIONAL GEOPHYSICS SERIES* (Segunda Ed, Vol. 92). Washington AMSTERDAM: Elsevier Inc. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s007690000247>.
- WHO. (2000a). Air Quality Guidelines for Europe. En WHO (Ed.), *Air Quality Guidelines* (Second Edi, Vol. 3, pp. 1-7). Copenhagen, Denmark: WHO Regional Office for Europe. Recuperado a partir de <http://www.euro.who.int/en/publications/abstracts/air-quality-guidelines-for-europe>
- WHO. (2000b). *Air Quality Guidelines for Europe* (Segunda Ed). Copenhagen , Dinamarca: ©World Health Organization 2000 Publications. Recuperado a partir de <http://www.euro.who.int/en/publications/abstracts/air-quality-guidelines-for-europe>
- WHO. (2014a). 7 millones de muertes cada año debidas a la contaminación atmosférica. Recuperado a partir de <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/es/>
- WHO. (2014b). Calidad del aire (exterior) y salud. Recuperado a partir de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/>
- World Meteorological Organization. (1994). *Scientific assessment of ozone depletion*. Recuperado a partir de <https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/1994/copies.html>

ANEXO I: RUTINAS DE RSTUDIO

FUNCIÓN PARA ESTIMAR PROMEDIOS

```
## FUNCIÓN GENERADA PARA ESTIMACIÓN DE PROMEDIOS ANUALES DE SERIE  
## DETIEMPO CON INTERVALOS DE 15MIN. PROMEDIO CON INTERVALOS DE  
## 15MIN DISCRIMINANDO DÍAS DE LA SEMANA, Y DÍAS DE LA  
## SEMANA POR ESTACIÓN
```

```
promH.15m= function(dato,fecha,archivo) {  
  N=96  
  df=data.frame(dato=dato,fecha=fecha)  
  df$h=as.POSIXlt(fecha)$hour  
  df$m=as.POSIXlt(fecha)$min  
  df$dia=as.POSIXlt(fecha)$wday # 0-6 (0-> domingo)
```

```
  p.df=subset(df,as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 9 |  
  as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 10 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 11 )
```

```
  ## VERANO
```

```
  v.df=subset(df,as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 12 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 1 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 2 )
```

```
  ## OTOÑO
```

```
  o.df=subset(df,as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 3 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 4 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 5 )
```

```
  ## INVIERNO
```

```
  i.df=subset(df,as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 6 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 7 |  
    as.POSIXlt(df$fecha)$mon+1== 8 )
```

```
## INICIALIZACIÓN DE MARCO DE DATOS (DATA FRAME)
```

```
t=data.frame(med=rep(NA,times=N),  
  p.med=rep(NA,times=N),  
  v.med=rep(NA,times=N),  
  o.med=rep(NA,times=N),  
  i.med=rep(NA,times=N),  
  H=rep(NA,times=N),  
  M=rep(NA,times=N))
```

```
cont=1
```

```
## LOOP PARA CALCULO DE MEDIAS DISCRIMINANDO DÍA DE LA SEMANA (LUN  
A DOM) Y ESTACIÓN
```

```
for (i in 0:23){  
  #entra por hora  
  for (j in seq(0,45,15)){
```

```
    # PROMEDIO POR DIA DE SEMANA
```

```
    # PROMEDIO 15min ANUAL
```

```
    m=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j )])  
    t$med[cont]=mean(m,na.rm = T)
```

PROM 15min ANUAL DIAS DE LA SEMANA COMENZANDO DOM HASTA LUN

```
md=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==0 )])
t$med.d[cont]=mean(md,na.rm = T)
ml=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==1 )])
t$med.l[cont]=mean(ml,na.rm = T)
mm=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==2 )])
t$med.m[cont]=mean(mm,na.rm = T)
mmi=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==3 )])
t$med.mi[cont]=mean(mmi,na.rm = T)
mj=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==4 )])
t$med.j[cont]=mean(mj,na.rm = T)
mv=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==5 )])
t$med.v[cont]=mean(mv,na.rm = T)
ms=(df$dato[which(df$h==i & df$m==j & df$dia==6 )])
t$med.s[cont]=mean(ms,na.rm = T)
```

PRIMAVERA

PROM 15min ANUAL

```
p.m=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j )])
t$p.med[cont]=mean(p.m,na.rm = T)
```

PROM 15min ANUAL DIAS DE LA SEMANA COMENZANDO DOM HASTA LUN

```
p.md=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==0 )])
t$p.med.d[cont]=mean(p.md,na.rm = T)
p.ml=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==1 )])
t$p.med.l[cont]=mean(p.ml,na.rm = T)
p.mm=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==2 )])
t$p.med.m[cont]=mean(p.mm,na.rm = T)
p.mmi=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==3 )])
t$p.med.mi[cont]=mean(p.mmi,na.rm = T)
p.mj=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==4 )])
t$p.med.j[cont]=mean(p.mj,na.rm = T)
p.mv=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==5 )])
t$p.med.v[cont]=mean(p.mv,na.rm = T)
p.ms=(p.df$dato[which(p.df$h==i & p.df$m==j & p.df$dia==6 )])
t$p.med.s[cont]=mean(p.ms,na.rm = T)
```

VERANO

```
v.m=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j )])
t$v.med[cont]=mean(v.m,na.rm = T)
v.md=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==0 )])
t$v.med.d[cont]=mean(v.md,na.rm = T)
v.ml=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==1 )])
t$v.med.l[cont]=mean(v.ml,na.rm = T)
v.mm=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==2 )])
t$v.med.m[cont]=mean(v.mm,na.rm = T)
v.mmi=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==3 )])
t$v.med.mi[cont]=mean(v.mmi,na.rm = T)
v.mj=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==4 )])
t$v.med.j[cont]=mean(v.mj,na.rm = T)
v.mv=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==5 )])
t$v.med.v[cont]=mean(v.mv,na.rm = T)
v.ms=(v.df$dato[which(v.df$h==i & v.df$m==j & v.df$dia==6 )])
t$v.med.s[cont]=mean(v.ms,na.rm = T)
```

OTOÑO

```

o.m=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j)])
t$o.med[cont]=mean(o.m,na.rm = T)
o.md=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==0)])
t$o.med.d[cont]=mean(o.md,na.rm = T)
o.ml=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==1)])
t$o.med.l[cont]=mean(o.ml,na.rm = T)
o.mm=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==2)])
t$o.med.m[cont]=mean(o.mm,na.rm = T)
o.mmi=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==3)])
t$o.med.mi[cont]=mean(o.mmi,na.rm = T)
o.mj=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==4)])
t$o.med.j[cont]=mean(o.mj,na.rm = T)
o.mv=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==5)])
t$o.med.v[cont]=mean(o.mv,na.rm = T)
o.ms=(o.df$dato[which(o.df$h==i & o.df$m==j & o.df$dia==6)])
t$o.med.s[cont]=mean(o.ms,na.rm = T)

# INVIERNO
i.m=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j)])
t$i.med[cont]=mean(i.m,na.rm = T)
i.md=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==0)])
t$i.med.d[cont]=mean(i.md,na.rm = T)
i.ml=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==1)])
t$i.med.l[cont]=mean(i.ml,na.rm = T)
i.mm=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==2)])
t$i.med.m[cont]=mean(i.mm,na.rm = T)
i.mmi=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==3)])
t$i.med.mi[cont]=mean(i.mmi,na.rm = T)
i.mj=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==4)])
t$i.med.j[cont]=mean(i.mj,na.rm = T)
i.mv=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==5)])
t$i.med.v[cont]=mean(i.mv,na.rm = T)
i.ms=(i.df$dato[which(i.df$h==i & i.df$m==j & i.df$dia==6)])
t$i.med.s[cont]=mean(i.ms,na.rm = T)

t$H[cont]=i
t$M[cont]=j

cont=cont+1
}
}
write.csv(t, file = archivo)
}

# PARA UTILIZAR LA FUNCIÓN CREADA PARA EL CÁLCULO DE LOS PROMEDIOS DE 15MIN
ANUALES
promH.15m(emcca2017$NO,emcca2017$date,"NO.csv",96)
## CARGA EL ARCHIVO GENERADO POR LA FUNCIÓN promH.15m
ddf.NO<-read.table("NO.csv",header =T,
dec=".",sep = ", ")

```

RUTINA UTILIZADO PARA REALIZAR LOS GRÁFICOS DE LA SERIE TEMPORAL DE NO

```
x11(title = "Explorando") # Ventana externa
par(mar=c(4,4,4,4)) # Márgenes
ld=0.4 # Límite de detección
color=rgb(1,0,0,alpha = 0.1) # Color con transp
blanco=rgb(1,1,1,alpha = 0.5) # Color con transp
with(data=emcca2017, plot(date,NO, type="l",lty=1, # Gráfico
      col="darkslategray",
      xaxt="n",xlab = "", ylab = ""))
r <- as.POSIXct(round(range(emcca2017$date), "days")) # Eje X, mensual
axis.POSIXct(1, at = seq(r[1], r[2], by = "month"), format = "%b")

## Título del Gráfico, nombre de los ejes ##
title(main="Concentración de NO",
      ylab=~"NO [ppb]", line=2)
mtext(("EMCCA - Año 2017"),3,line = 0.5,font = 2) #font=2 negrita

## Area bajo el del límite de detección ##
r <- as.POSIXct(round(range(emcca2017$date), "day"))
ptxt=as.POSIXct(round(emcca2017$date[26186:35040]))
grid (col="lightgray") # Grilla
panel.first=polygon(as.POSIXct(c(r[1],r[1],r[2],r[2])), c(0,ld,ld,0),
col =color, border = NA)

## Línea horizontal de Límite de Detección ##
abline (h=c(0.4),lty=3,col="red")

## Escala del 2do eje Y
axis(4,at=c(0.4),labels=c("0.4"), las=2,col.ticks = "red",col = "red",lty = 3)

### Leyenda
legend("bottom",legend=bquote(italic("Límite de detección")),
      xpd = TRUE,
      xjust=10,
      horiz = TRUE,
inset = c(0,-0.15), bty = "n",
col="red",
lty=3,cex = 0.8)
```

RUTINA UTILIZADA PARA REALIZAR LOS GRÁFICOS INTERACTIVOS

```
## Carga librería plotly para realizar los gráficos
library(plotly)
## Configuración previa de los ejes cartesianos
xaxis_template <- list(showgrid=T,
  zeroline=T,
  nticks=12,
  showline=T,
  title="Fecha",
  mirror="all")
yaxis_template <- list(showgrid=T,
  zeroline=T,
  nticks=12,
  showline=T,
  title=('CONC NO[ppb]'),
  mirror="all")
yaxis2_template<- list(showgrid=T,
  zeroline=T,
  automargin=T,
  nticks=12,
  showline=T,
  title=('CONC O3[ppb]'),
  mirror="false",
  overlaying = "y",
  side = "right",
  gridcolor = toRGB("red",alpha = 0.2))
## Gráfico
p <- plot_ly( x = emcca2017$date,
  y = emcca2017$NO,
  type = "scatter",
  mode = "lines",
  name="NO") %>%
  add_trace(x = emcca2017$date,
  y= emcca2017$O3,
  type = "scatter",
  mode = "lines",
  name="O3",
  yaxis = "y2") %>%
  ## Leyenda
  layout(legend=
    list(x=0.85, y=1,
  bgcolor="F3F3F3") )%>%
  ## Títulos y formato de ejes cartesianos
  layout(autosize = T,title = "NO vs O3, EMCCA | 2017",
  xaxis=xaxis_template,
  yaxis=yaxis_template,
  yaxis2 = yaxis2_template)
## Salida del gráfico con barra interactiva
gg <- ggplotly(p)
rangeslider(gg)
```