

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS**



**OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PORTÁTIL DE MEDICIÓN DE  
pCO<sub>2</sub> PARA CUANTIFICAR FLUJOS DE CARBONO**

**T E S I S**

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA  
OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**PRESENTA**

**ALICIA GUADALUPE URIBE LÓPEZ**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO.**

**NOVIEMBRE 2021**

## Resumen

En la actualidad aproximadamente el 27% del dióxido de carbono emitido anualmente por actividades antropogénicas es absorbido y almacenado por el océano provocando cambios pronunciados en el sistema de carbonatos marinos.

La presión parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) es uno de los parámetros más importantes que deben ser cuantificados para la investigación de la acidificación de los océanos. Para identificar las regiones con cambios pronunciados en el sistema del carbono así como observar la eficacia de las estrategias de mitigación de las emisiones de CO<sub>2</sub> se necesitan mediciones de pCO<sub>2</sub> de alta calidad con buena cobertura temporal y espacial. En la actualidad existen varios instrumentos para cuantificar directamente la pCO<sub>2</sub>, pero muchos de ellos son inadecuados para su despliegue autónomo *in situ*, además de que usualmente tienen un costo elevado (> 4000 dólares).

En este trabajo se describen los resultados del desarrollo de un sistema de medición de pCO<sub>2</sub> utilizando un sensor NDIR de bajo costo (menor a 100 dólares; precisión reportada por fabricante de  $\pm 50$  ppm) y un microcontrolador Arduino. Se evaluó la capacidad del sensor para medir con una estabilidad suficiente para ser aceptada por la comunidad científica así como que fuera fácil de utilizar y mantener. Después de valorar distintos procedimientos para verificar la capacidad de respuesta del sensor (*i.e.* precisión y exactitud), se efectuaron dos métodos de procesamiento de datos: (1) eliminación del ruido de fondo mediante medias móviles (pre-calibración) y (2) una calibración de dos puntos con gases de concentraciones de CO<sub>2</sub> conocidas.

El error relativo del sensor fue del 8.5 % en experimentos con gases, el cual equivale a  $\pm$  20.9 ppm. Para sistemas con agua de mar (usando un sistema de bombas y equilibrador de gases), el error relativo presentado aumentó a 22.3 %, equivalente a 68.3 ppm. Debido a su tamaño reducido, costo accesible y la facilidad para conseguir sus aditamentos, se considera que este sensor es asequible y podría ser aplicado en múltiples campos dentro y fuera de la oceanografía.

**Palabras clave:** *sistema del CO<sub>2</sub>; pCO<sub>2</sub>; Sensores NDIR; Arduino.*

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS  
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA**

**OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA PORTÁTIL DE MEDICIÓN DE  
pCO<sub>2</sub> PARA CUANTIFICAR FLUJOS DE CARBONO**

**T E S I S**

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS  
PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**PRESENTA**

**ALICIA GUADALUPE URIBE LÓPEZ**

Aprobada por:



\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos Orión Norzagaray López  
**Director de tesis**



\_\_\_\_\_  
Dr. José Martín Hernández Ayón  
**Sinodal**



\_\_\_\_\_  
M.I. Eliseo Estudillo Zamora  
**Sinodal**

# Contenido

Resumen .....	ii
Lista de figuras .....	vii
Lista de tablas .....	xi
1. Introducción .....	1
2. Objetivo general.....	10
2.1 Objetivos específicos .....	10
3. Materiales y método.....	10
3.1 Diseño general de los sistemas portátiles de medición de $xCO_2$ en el océano.....	11
3.2 Sensor comercial de $xCO_2$ de bajo costo: JX-CO2-102 .....	12
3.3 Diseño de plataforma para leer la señal de sensores e instrumentos periféricos del sistema de medición de $xCO_2$ .....	14
3.3.1 Placa de Arduino UNO.....	14
3.3.2 Comunicación entre placas Arduino y sensores .....	15
3.3.3 Diseño de plataforma de comunicación para sensores .....	17
3.4 Diseño de experimentos para evaluar el desempeño del sensor de $xCO_2$ .....	23
3.4.1 Evaluando la estabilidad del sensor JX en condiciones de laboratorio (experimento en aire) .....	23
3.4.2 Evaluando la estabilidad del sensor JX en un sistema de medición de $xCO_2$ (experimento en agua de mar) .....	25
3.5 Análisis de datos .....	27
3.5.1 Aplicación de medias móviles y análisis espectral .....	27
3.5.2 Análisis de curvas de calibración.....	29
4. Resultados.....	29
4.1 Evaluación del desempeño de un sensor de $xCO_2$ en condiciones de laboratorio (experimento en aire).....	29
4.2 Sensor JX acoplado a equilibrador: Evaluando la estabilidad en mediciones con agua de mar.....	36
5. Discusión.....	40
5.1 Uso de salida análoga del sensor de $xCO_2$ .....	41
5.2 Sensores de $xCO_2$ de bajo costo: Balance entre precisión y costo .....	42
5.3 Variabilidad de flujos de bombas de aire: LI-840A y JX.....	47
5.4 Dependencia del sensor JX con la temperatura del microambiente.....	48
5.5 Comparación de precisión y exactitud de valores pre y post-calibración .....	50

5.6 <i>¿Para cuáles procesos o sitios de estudio se recomienda el uso del sensor JX?</i> .....	51
5.7 <i>Balance de costos totales: ¿vale la pena ahorrar?</i> .....	52
6. <i>Conclusiones</i> .....	55
7. <i>Literatura citada</i> .....	56
8. <i>Anexos</i> .....	65

## Lista de figuras

**Figura 1.** Aumento en la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (línea rosa) y su relación con las emisiones humanas de CO<sub>2</sub> (línea azul) desde el inicio de la revolución industrial en 1750 hasta el 2020. Modificado de: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> en marzo del 2021.

**Figura 2.** Principio de medición de sensores que utilizan una sola celda de medición (a) y sensor de CO<sub>2</sub> LI-840A (b). En (a) se muestra un esquema del funcionamiento de la celda, en la cual se introduce un flujo constante de gas (CO<sub>2</sub>) por la entrada (1) de la celda (2), en donde es atravesado por haz de luz infrarroja (IR; longitud de onda cercana a la región infrarroja del espectro; 3), en donde el CO<sub>2</sub> absorbe una fracción de la energía, para posteriormente alcanzar dos detectores, uno que cuantifica la absorción de IR del CO<sub>2</sub> gas y vapor de agua, y otro como referencia (4 y 5, respectivamente), para finalmente salir de la celda (6). En (b) se muestra una imagen de la parte interna del sensor, en donde se señala la celda de medición (recuadro rojo). Modificado de Debbagh (2019).

**Figura 3.** Sensor de xCO<sub>2</sub> utilizado durante el proyecto (a) y sus dimensiones (b). A pesar de que el fabricante no describe explícitamente el funcionamiento interno del sensor (emplea tecnología NDIR, pero no menciona las características de la fuente de IR o sus detectores, tampoco sobre los algoritmos del cálculo), al tener una sola celda de medición del CO<sub>2</sub> gas, se asume que es similar a otros modelos que emplean una sola celda (*i.e.*, LI840a; Fig. Xb). En la imagen se muestra los dos tapones color negro cubriendo la entrada y salida del gas, así como la celda de medición (indicada por la tapa hermética de color blanco del sensor).

**Figura 4.** Microcontroladores utilizados durante este proyecto: Arduino UNO (a) y Arduino NANO (b).

**Figura 5.** Protocolos de comunicación utilizados por Arduino: UART (a), SPI (b) e I2C (c).

**Figura 6.** Esquema de los componentes añadidos al sistema de  $x\text{CO}_2$ .

**Figura 7.** Sensor HDC1080.

**Figura 8.** Microbomba de aire MINI (a) y controlador de flujo (b) utilizados para este proyecto.

**Figura 9.** Caja de metal utilizada para contener el sensor de  $x\text{CO}_2$ .

**Figura 10.** Celda Peltier TEC1-12706 (a) y esquema del funcionamiento general de celda Peltier (b).

**Figura 11.** Esquema del módulo Peltier para control de temperatura añadido al sistema.

**Figura 12.** Esquema de la instalación del sistema de  $x\text{CO}_2$  con aditamentos: microcontrolador Arduino UNO (1) conectado a lector de tarjeta micro SD, RTC DS3231 (9) y sensor JX (7); sensor de humedad relativa y temperatura (6) controlado con el microcontrolador Arduino NANO (2) que a su vez controla el ventilador (3) y celda Peltier (4); housing (5) y microbomba de aire (8).

**Figura 13.** Esquema de la prueba de  $x\text{CO}_2$  marino (a) y foto del sistema montado en el laboratorio (b). En (a) se muestran los componentes utilizados para el experimento, así como la ruta del  $x\text{CO}_2$  desde su estado acuoso (línea azul) hasta su estado gaseoso (línea verde).

**Figura 14.** Aplicación de media móvil de 3 minutos al periodo de acondicionamiento del sistema JX. Los puntos grises representan los datos crudos (sin filtrar), mientras que los puntos naranjas representan los datos filtrados con la media móvil con ventana de tiempo de 3 minutos.

**Figura 15.** Periodo de acondicionamiento del muestreo.

**Figura 16.** Histograma de frecuencias de la diferencia entre los valores suavizados y los originales obteniendo, considerado como ruido de fondo en este trabajo. Se aprecian que la dispersión de los datos (barras azules) sigue una curva normal (línea roja), con valores centrados en el cero.

**Figura 17.** Series de tiempo de pruebas de gases durante el experimento con CO<sub>2</sub> en aire. Se muestran datos filtrados de cuatro eventos de medición durante el experimento (líneas de colores), así como el promedio de las series de tiempo (línea gris). Tanto en las mediciones del N<sub>2</sub> (a; valor esperado = 0 ppm) como del subestándar (b; valor esperado = 475 ppm) se observa un *offset*.

**Figura 18.** Regresión lineal calculada (curva de calibración) con los datos de gases (N<sub>2</sub> y subestándar; círculos negros) medidos con el sensor JX en CO<sub>2</sub> en aire. Se muestran la ecuación y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) del modelo propuesto (línea punteada). Se observa el *offset* de los datos crudos.

**Figura 19.** Series seleccionadas para evaluar la estabilidad del sensor JX: (a) Datos del 24 al 26 de mayo del 2021 donde se seleccionaron dos periodos “estables”; (b) Datos del muestreo del 6 al 8 de junio del 2021 donde se evaluó la etapa de acondicionamiento y las pruebas con gases. Los puntos grises representan los datos crudos (sin filtrar), mientras que los puntos azules y naranjas representan los datos filtrados con una media móvil con ventana de tiempo de 3 min.

**Figura 20.** Datos de dos fases estables post-calibración. Derecha: Fase estable 1. Izquierda: Fase Estable 2. La línea negra representa la media de cada fase.

**Figura 21.** Datos de acondicionamiento post-calibración. La línea negra representa la media de los datos.

**Figura 22.** Serie de tiempo obtenida durante el muestreo de xCO<sub>2</sub> en agua de mar. En (a) se muestran los datos crudos mientras que en (b) se muestran los datos suavizados después de aplicar la media móvil de tres minutos. Los cuadros azules representan los momentos en que se midieron

los gases de referencia. En (b) los puntos grises representan los datos crudos (sin filtrar), mientras que los puntos naranjas representan los datos filtrados con la media móvil con una ventana de tiempo de 3 min.

**Figura 23.** Series de tiempo de pruebas de gases durante el experimento con CO<sub>2</sub> marino. Se muestran datos filtrados de cinco eventos de medición durante el experimento (líneas de colores), así como el promedio de las series de tiempo (línea gris). Tanto en las mediciones del N<sub>2</sub> (a; valor esperado = 0 ppm) como del subestándar (b; valor esperado = 475 ppm) se observa un *offset*.

**Figura 24.** Regresión lineal calculada (curva de calibración) con los datos de gases (N<sub>2</sub> y subestándar; círculos grises) medidos con el sensor JX en CO<sub>2</sub> acuoso. Se muestran la ecuación y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) del modelo propuesto (línea punteada). Se observa el *offset* de los datos crudos.

**Figura 25.** Ejemplo de archivo de texto obtenido después de cada muestreo. De izquierda a derecha las columnas representan: (1) Número asignado a cada dato como control de calidad, (2-7) Mes, día, año, hora, minuto y segundo de muestreo, (8) Concentración de CO<sub>2</sub> cuantificada por el sensor y (9) Concentración de CO<sub>2</sub> calculada a partir del voltaje de salida del sensor.

**Figura 26.** Tendencia de datos de la xCO<sub>2</sub> durante las mediciones simultáneas del sensor JX (a y b) y el sensor LI-840A. Se observa el mismo patrón en los datos, lo que implica que el sensor JX es eficiente identificando la variabilidad de la concentración de CO<sub>2</sub>.

**Figura 27.** Temperatura (a) y xCO<sub>2</sub> (b) dentro del housing durante la fase estable 2 del experimento de medición de CO<sub>2</sub> en aire.

## Lista de tablas

**Tabla I.** Especificaciones técnicas de los microcontroladores Arduino UNO y NANO.

**Tabla II.** Componentes del sistema de medición de  $x\text{CO}_2$  agrupados según el protocolo de comunicación serial que utilizan. JXCO2: sensor NDIR que cuantifica  $x\text{CO}_2$ ; HDC1080: sensor de humedad relativa y temperatura; RTC DS3231: reloj de tiempo real; LCD 20x4: pantalla LCD alfanumérica.

**Tabla III.** Especificaciones técnicas del sensor de temperatura y humedad relativa HDC1080.

**Tabla IV.** Especificaciones técnicas de la microbomba MINI.

**Tabla V.** Estadística descriptiva obtenida de las pruebas con gases en el experimento de  $x\text{CO}_2$  en aire después de la aplicación de la media móvil. Se observa un *offset* en las mediciones del  $\text{N}_2$  (valor esperado = 0 ppm) y subestándar (valor esperado = 475 ppm). DE = Desviación estándar; EE = Error estándar.

**Tabla VI.** Estadística descriptiva obtenida de las pruebas con gases durante el experimento con agua de mar. Al igual que en el experimento con  $\text{CO}_2$  cuantificado en aire, se observa un *offset* en las mediciones del  $\text{N}_2$  (valor esperado = 0 ppm) y subestándar (valor esperado = 475 ppm). DE = Desviación estándar; EE = Error estándar.

**Tabla VII.** Especificaciones técnicas de tres sensores de  $x\text{CO}_2$  distintos: (a) JX-CO2, utilizado durante este proyecto; (b) COZIR-AH-1, usado en un estudio similar (Hill, 2018); y (c) LI-840A de LI-COR Biosciences, un sensor comercial de alta precisión.

**Tabla VIII.** Media y desviación estándar (DE) del nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y gas subestándar medidos durante las pruebas de gases.

**Tabla IX.** Media y desviación estándar (DE) de los datos de las dos fases estables antes y después de la calibración por gases. Los datos de precalibración ya fueron filtrados mediante una media móvil de 3 minutos.

**Tabla X.** Sistemas autónomos de medición de CO<sub>2</sub> mediante infrarrojo (IR) actualmente disponibles comercialmente. Se muestran también las dimensiones, peso, precio y plataforma de uso. Los tamaños, pesos y precios son estimados. Suelen variar algunas características en función del objetivo de uso, la fuente de alimentación y los accesorios.

**Tabla XI.** Sistemas de medición de CO<sub>2</sub> de bajo costo con aplicación oceanográfica realizados en los diez últimos años.

**Tabla XII.** Componentes utilizados para el desarrollo de este proyecto y su costo (dólares).

## 1. Introducción

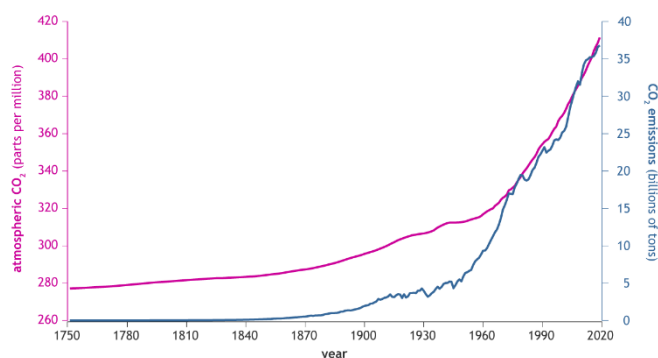
El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los principales gases que conforman la atmósfera con un 0.38%. Durante los 800,000 años previos a la revolución industrial, la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico se mantuvo en el rango de 172-300 partes por millón (ppm; Lüthi *et al.* 2008). Después de la revolución industrial, debido a actividades antropogénicas, como la combustión de combustibles fósiles (p. ej. carbón, petróleo y gas natural), ciertos procesos industriales (p. ej. producción de cemento) y extracción de recursos (p. ej. cambio de uso de suelo) el CO<sub>2</sub> atmosférico comenzó a aumentar aceleradamente, llegando hasta 418 ppm en julio del 2021 (Figura 1; IPCC, 2005; NOAA, 2021). Le Quéré y colaboradores (2009) reportaron una tasa de aumento anual de aproximadamente el 1.0% en la década de 1990 y de hasta 3.4% entre 2000 y 2008.

A pesar de que no es posible hacer predicciones definitivas de cómo evolucionará el CO<sub>2</sub> atmosférico durante el próximo siglo, en los últimos años se han generado predicciones con base modelos múltiples<sup>1</sup> realizados usando datos del pasado y actuales. En su reporte del 2018, el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) menciona que para el año 2100, la concentración media de CO<sub>2</sub> del modelo múltiple es de  $985 \pm 97$  ppm (intervalo completo de 794 a 1142 ppm) tomando como de referencia el periodo 1986-2005 (IPCC, 2018).

---

<sup>1</sup> **Modelo múltiple:** Modelos generados para realizar proyecciones de CO<sub>2</sub> a corto, mediano y largo plazo, considerando variables como emisiones, uso de suelo y concentraciones de CO<sub>2</sub> atmosférico (IPCC, 2013).

El océano actúa como un importante sumidero de carbono antropogénico, recibiendo de la atmósfera un flujo de alrededor de 2.4 gigatoneladas de carbono al año, por lo tanto, este secuestro contribuye a desacelerar el calentamiento del clima de la Tierra inducido por el hombre (Stocker *et al.*, 2013; Pierrot y Steinhoff, 2019). En la actualidad, aproximadamente el 27% del carbono emitido anualmente por actividades antropogénicas es absorbido y almacenado por el océano (Sabine *et al.*, 2004; Khatiwala *et al.*, 2013; Le Quéré *et al.*, 2015;). Sin embargo, la entrada del CO<sub>2</sub> a la superficie del océano tiene otros potenciales impactos, ya que el exceso de CO<sub>2</sub> entrando al océano modifica la química de los carbonatos más rápido que en cualquier otro momento durante los últimos 65 millones de años (Ridgwell y Schmidt, 2010), y posiblemente los últimos 300 millones de años (Honisch *et al.*, 2012).



**Figura 1.** Aumento en la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (línea rosa) y su relación con las emisiones humanas de CO<sub>2</sub> (línea azul) desde el inicio de la revolución industrial en 1750 hasta el 2020. Modificado de: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide-en-marzo-del-2021>.

En el océano, el sistema del CO<sub>2</sub> está representado por cuatro variables principales: carbono inorgánico disuelto (CID), alcalinidad total (AT), potencial de hidrógeno (pH) y presión parcial del CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>). El CO<sub>2</sub> inorgánico total es definido como la suma de las concentraciones de todas las especies químicas del CO<sub>2</sub> (y expresado en  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ). El valor de CID está dado por:

$$\text{CID} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Ec. 1})$$

En donde el término  $[\text{CO}_2^*]$  es la suma de las concentraciones del  $\text{CO}_2$  gas y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  representa a los iones bicarbonato, y  $[\text{CO}_3^{2-}]$  a los iones carbonato. El CID puede ser cuantificado directamente mediante el método coulométrico descrito por Johnson y colaboradores (1987), o bien, utilizando un analizador de gases equipado con sensores infrarrojos no dispersivos (por sus siglas en inglés NDIR; Yan *et al.*, 2020).

La AT se puede representar como la suma de las concentraciones de cada base multiplicada por su capacidad de aceptar protones, es decir:

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidad total} = & [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{B}(\text{OH})^4] + \\ & [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + n [\text{bases orgánicas}] \quad (\text{Ec. 2}) \end{aligned}$$

Donde el término  $[\text{OH}^-]$  incluye al hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) unido al  $\text{Mg}^{2+}$ , el  $[\text{HCO}_3^-]$  representa a los iones bicarbonato y  $[\text{CO}_3^{2-}]$  a los iones carbonato. Por lo general, en el agua de mar, las concentraciones de fosfatos, silicatos, sulfuros y bases orgánicas se encuentran en el orden de  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , por lo que su aportación a la alcalinidad total es pequeña y puede asumirse que la AT se encontrará principalmente en función de los carbonatos, los boratos y los hidroxilos (Hernández-Ayón *et al.*, 1999; Millero, 2006). El método más empleado para la cuantificación directa de la AT es el potenciométrico (Dickson *et al.*, 2003; 2007).

Respecto al pH, su definición representa el logaritmo negativo de la concentración molar de iones hidrógeno ( $[\text{H}^+]$ ) presentes en una solución, es decir:

$$\text{pH} = \log [\text{H}^+] \quad (\text{Ec. 3})$$

El pH suele puede ser determinado de distintas maneras, por mencionar algunas, se ha reportado la técnica espectrofotométrica descrita por Clayton y Byrne (1993), mediante potenciometría (Dickson *et al.*, 2007), o bien, indirectamente, siendo derivado a partir de dos de las cuatro variables del sistema del CO<sub>2</sub> usando ecuaciones las cuales relacionan distintas especies del sistema de los carbonatos, y que han sido integradas en programas para su determinación, como el CO2SYS (Lewis y Wallace, 1998).

Por último, la pCO<sub>2</sub> se refiere a la cuantificación de la presión ejercida por el CO<sub>2</sub> en un volumen de aire a una atmósfera de presión y se ve representado mediante la ecuación 4, en donde el término [CO<sub>2</sub>\*] es la suma de las concentraciones del CO<sub>2 gas</sub> y el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), y K<sub>0</sub> es el coeficiente de solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua de mar (Hernández-Ayón, 2000). Esta variable suele ser evaluada mediante distintos métodos, siendo los más utilizados: (1) la medición directa de la fracción molar del CO<sub>2 gas</sub> (xCO<sub>2</sub>) en un volumen de agua de mar, en donde el CO<sub>2 gas</sub> se cuantifica al equilibrar la muestra de agua con aire o nitrógeno, cuya señal se recibe mediante analizadores de gases equipados con NDIR, o bien, (2) la medición indirecta midiendo dos de los cuatro parámetros del sistema del carbono en muestras discretas, para posteriormente calcular la pCO<sub>2</sub> utilizando también constantes de disociación específicas para el sistema del CO<sub>2</sub> (CO2SYS).

$$pCO_2 = [CO_2^*]/K_0 \quad (\text{Ec. 4})$$

Actualmente, a través de extensos esfuerzos multidisciplinarios, se han logrado cerca de 10 millones de mediciones de  $p\text{CO}_2$  en la superficie de los océanos, que se compilan en bases de datos como el SOCAT (Surface Ocean Carbon Atlas, <https://www.socat.info>). A pesar de que los datos de  $p\text{CO}_2$  se encuentran disponibles en casi todos los océanos desde hace varias décadas, las observaciones desde barcos o sensores fijos sólo pueden necesariamente cubrir una pequeña fracción del campo espacio-temporal de  $p\text{CO}_2$  de la superficie del océano global. Por lo tanto, para generar datos de flujos de  $\text{CO}_2$  mar-aire sobre áreas más grandes o todo el océano, es necesario utilizar métodos de interpolación para estimar los valores en todos los períodos y zonas no observados directamente.

Como una medida para abordar de manera consensuada las desventajas en las estimaciones de  $p\text{CO}_2$  en el océano, la comunidad científica especializada en el tema ha realizado esfuerzos para promover protocolos estandarizados. Durante octubre de 2005, participantes del programa de mediciones de  $p\text{CO}_2$  de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos (NOAA, por sus siglas en inglés) y del programa CARBOOCEAN se reunieron en Miami, Florida con el fin de desarrollar procedimientos uniformes para la utilización de los sistemas de medición de  $p\text{CO}_2$  en curso (Pierrot *et al.*, 2009). Desde entonces, se ha continuado con la colaboración y la constante mejora de los sistemas de medición y el manejo de datos posterior al muestreo, así como la definición de las incertidumbres aceptadas internacionalmente.

Con respecto a la incertidumbre de las mediciones de variables del sistema del  $\text{CO}_2$ , el Plan de Requisitos y Gobernanza de la Red Mundial de Observación de la

Acidificación Oceánica (GOA-ON por sus siglas en inglés), define dos objetivos de calidad de datos: *climate* y *weather*. El objetivo de calidad *climate* se alinea con las mejores prácticas actuales para las mediciones del sistema de CO<sub>2</sub> disuelto con una incertidumbre relativa del 0.5% en la pCO<sub>2</sub>. Estos criterios de calidad sólo son alcanzados por un número limitado de laboratorios, y son valores que típicamente no se alcanzan utilizando los mejores sensores autónomos. Mientras que el objetivo de calidad *weather*, considerado adecuado para este trabajo implica, para la pCO<sub>2</sub>, una incertidumbre relativa del 2.5% (GOA-ON, 2019).

La pCO<sub>2</sub> oceánica puede ser cuantificada por distintos métodos, cada uno con diferentes limitaciones en cuanto al diseño y rendimiento de los instrumentos necesarios, esto en términos de frecuencia, exactitud y precisión de las mediciones, así como del tamaño del sensor, los requisitos de energía y la resistencia (Byrne, 2014). Dentro de las técnicas de medición actuales se encuentran: (1) la detección de pCO<sub>2</sub> basada en la cromatografía de gases el dióxido de carbono se extrae usando una corriente de gas portador, y posteriormente es reducido a metano el cual es analizado con un detector ionizante de llama (Goyet *et al.*, 1991). El mayor atributo de esta técnica es que puede utilizarse para analizar muestras tanto atmosféricas como acuáticas, lo que permite determinar los flujos de pCO<sub>2</sub> aire-mar (Takahashi *et al.*, 1993); (2) la técnica espectrofotométrica, en la cual la pCO<sub>2</sub> es medida indirectamente mediante la determinación del pH. El sensor SAMI-pCO<sub>2</sub> de Sunburst utiliza este principio de medición (<http://www.sunburstsensors.com/products/oceanographic-carbon-dioxide-sensor.html>); (3) los optodos de pCO<sub>2</sub> consisten en un indicador sensible al analito

inmovilizado en una membrana permeable al gas, que permite la medición de la  $p\text{CO}_2$  en su fase disuelta y puede desplegarse directamente en el agua de mar sin gases de referencia ni piezas mecánicas, lo que supone una ventaja significativa en comparación con los métodos NDIR y espectrofotométrico del  $\text{CO}_2$  (Ge *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2017). Un ejemplo de instrumento con este método es el  $p\text{CO}_2$  Optode de Aanderaa (<http://www.aanderaa.com>) que actualmente no se encuentra comercialmente disponible; y finalmente (4) el método de NDIR es uno de los más utilizados como una técnica óptica para detectar y medir el  $\text{CO}_2$  gaseoso. A diferencia de otros métodos de detección, el NDIR tiene la ventaja de detectar un gas y también medir su concentración sin ningún contacto directo. Además, el sistema de sensores NDIR puede ser construido usando componentes simples y baratos (Dinh *et al.*, 2016). Cuando se requiere medir el  $\text{CO}_2$  en una solución, por ejemplo, agua de mar, es posible realizar un muestreo *in situ* utilizando un equilibrador conectado a un analizador NDIR de alta resolución.

En los últimos años, sensores NDIR han sido ampliamente utilizados y esto ha promovido un creciente número de sistemas comerciales para realizar muestreos *in situ* (Schar *et al.*, 2009; Fietzek *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2017; Clarke *et al.*, 2017; Macovei *et al.*, 2021). No obstante, existen dos grandes inconvenientes del sensor NDIR: la interferencia y el límite de detección. El límite de detección es una medida de la concentración más pequeña que puede determinarse con una precisión o reproducibilidad especificadas. El límite de detección de un sensor NDIR es una función tanto de la intensidad de la señal infrarroja (o sensibilidad) como de la estabilidad de la señal (relación señal-ruido). El límite de detección tiene una unidad de concentración

como ppb, ppm,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por otra parte, la precisión (%) de un sensor NDIR muestra la consistencia de los resultados cuando se repite. La precisión (calculada como  $\pm$  tres desviaciones estándar de una concentración conocida) de un sensor NDIR es un nivel de medición que produce concentraciones verdaderas y consistentes de un gas objetivo comparadas con las concentraciones estándar (Dinh *et al.*, 2016).

En el mercado se encuentran algunos sensores portátiles disponibles, como el CARBOCAP® de Vaisala GMP343 (<https://www.vaisala.com/es/products/instruments-sensors-and-other-measurement-devices/instruments-industrial-measurements/gmp343>), y otros que se consideran fácilmente adaptables a sistemas portátiles de medición, como el modelo LI-480A de LI-COR Biogeosciences (<https://www.licor.com/env/support/LI-840A/home.html>) y el CONTROS HydroC® CO<sub>2</sub> FT desarrollado por 4H- JENA (<https://www.4h-jena.de/en/maritime-technologies/sensors/hydrocrco2ft/>). Sin embargo, el costo de estos sensores es elevado (entre 5,000 – 50,000 dólares; Riebesell *et al.*, 2010) y suele ser inaccesible para muchos.

Además, las técnicas basadas en el análisis del gas son basadas en la transferencia del CO<sub>2 gas</sub> de la muestra hacia la fase gaseosa antes del análisis. Para esto, en un sistema equilibrador de flujo, el CO<sub>2 gas</sub> se equilibra entre el agua de mar y una fase gaseosa, y el gas equilibrado se transfiere posteriormente a un detector para su análisis. Este método es ampliamente utilizado en la actualidad (Pierrot *et al.*, 2009; Pierrot y Steinhoff, 2019).

Considerando lo anterior, en este proyecto se desarrolló un sistema de medición de pCO<sub>2</sub> con un sensor NDIR de bajo costo (menor a 100 dólares) y un microcontrolador

Arduino, y se evaluó su capacidad para medir con una estabilidad suficiente para ser aceptada por la comunidad científica así como que fuera fácil de utilizar y mantener.

## 2. Objetivo general

Considerando que actualmente la comunidad científica dedicada a investigar flujos de CO<sub>2</sub> requiere de mediciones de pCO<sub>2</sub> de alta calidad, se ha propuesto el cumplimiento de requisitos importantes que deben ser considerados al diseñar sistemas de medición de la pCO<sub>2</sub> (*i.e.*, estabilidad, exactitud y precisión), y considerando que un factor frecuente de tipo de sistemas de medición es su elevado costo (> 4000 dólares), el objetivo principal de este proyecto es desarrollar un sistema de medición de pCO<sub>2</sub> autónomo de bajo costo (< 300 dólares), el cual pueda utilizarse con propósitos científicos y/o educativos.

### 2.1 Objetivos específicos

1. Diseñar un sistema de medición de CO<sub>2 gas</sub> de bajo costo usando un sensor de xCO<sub>2</sub> y microcontroladores comerciales.
2. Evaluar el desempeño (estabilidad, precisión y exactitud) de un sensor de xCO<sub>2</sub> comercial de bajo costo en el laboratorio.

## 3. Materiales y método

Como se mencionó anteriormente, a pesar de que existen diferentes técnicas para medir la pCO<sub>2</sub> marina *in situ*, las más eficientes son la técnica espectrofotométrica y la NDIR. Para los fines de este proyecto se utilizó un sensor NDIR que será descrito en esta sección. Además, se describen los requerimientos generales para la cuantificación del CO<sub>2</sub> en sistemas oceánicos, así como los detalles del diseño de la plataforma utilizada para controlar tanto el sensor de xCO<sub>2</sub> como los instrumentos periféricos añadidos al sistema de medición de xCO<sub>2</sub> (*i.e.*, sensor de temperatura y humedad relativa, celda Peltier, ventilador, entre otros).

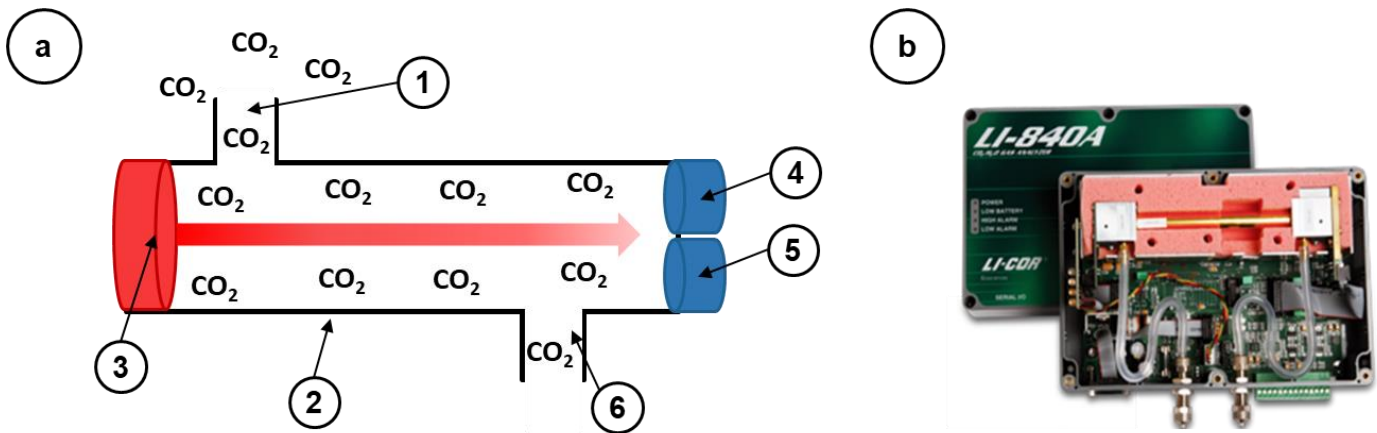
### ***3.1 Diseño general de los sistemas portátiles de medición de $x\text{CO}_2$ en el océano***

Comúnmente los sistemas de medición de  $x\text{CO}_2$  en el océano consideran las recomendaciones de Pierrot y colaboradores (2009), cuyo sistema está basado en un analizador NDIR (Figura 2a) acoplado a un equilibrador. El sistema de  $x\text{CO}_2$  portátil recomendado consiste en la integración de los siguientes elementos:

- Un equilibrador, el cual es básicamente un tubo hermético que tiene como propósito igualar el  $\text{CO}_2$  <sub>gas</sub> contenido en el agua de mar en una atmósfera controlada, utilizando un sistema de flujo de aire para trasladar el  $\text{CO}_2$  al analizador del gas,
- Un analizador infrarrojo para cuantificar la fracción molar de  $\text{CO}_2$ , en donde comúnmente se emplean los modelos LI-840A (Figura 2b) o LI7000 de LI-COR (Biosciences),
- Un controlador de flujo que transporte el aire entre el equilibrador y el analizador,
- Material de referencia para calibración, el cual puede constar de dos o más gases (o mezcla de gases) con concentración de  $x\text{CO}_2$  conocida (ppm), y
- Un sistema electrónico que permita registrar las mediciones de  $x\text{CO}_2$  de la muestra (*i.e.*, aire del equilibrador) y del material de referencia durante su uso.

Con base en estas recomendaciones, como primer paso para este trabajo se seleccionó un sensor comercial de uso industrial de bajo costo (menor a 100 dólares) y se realizaron series de tiempo para evaluar su desempeño, término que consiste en conocer a detalle su acondicionamiento, precisión y exactitud; y finalmente, discutir sobre las potenciales aplicaciones de este sensor.

Adicionalmente se midieron variables que usualmente son consideradas sumamente importantes para la medición de este y otros gases, ya que contribuyen a la variabilidad en la cuantificación de la  $xCO_2$ , como son: (1) el flujo de aire, (2) la temperatura y (3) la humedad relativa.



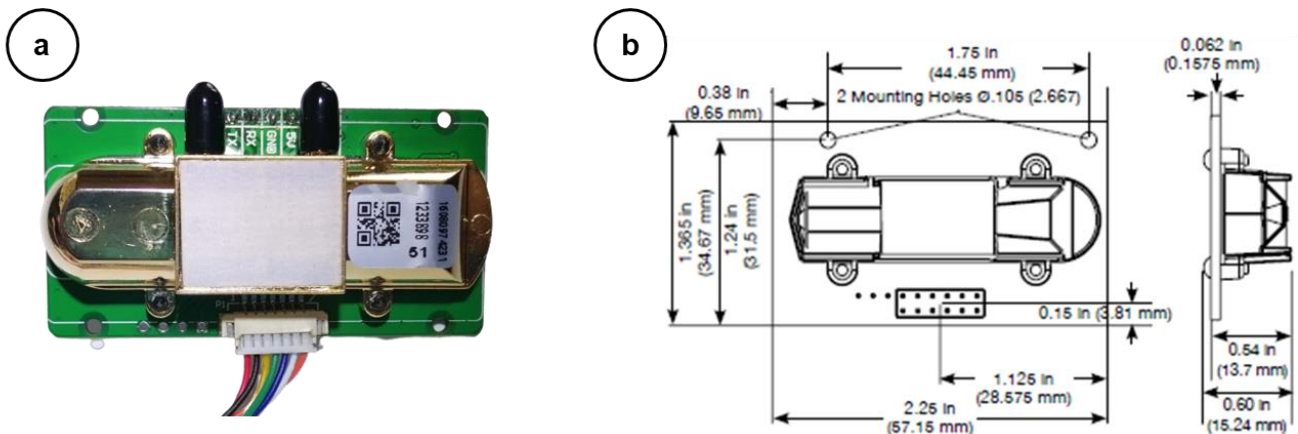
**Figura 2.** Principio de medición de sensores que utilizan una sola celda de medición (a) y sensor de CO<sub>2</sub> LI-840A (b). En (a) se muestra un esquema del funcionamiento de la celda, en la cual se introduce un flujo constante de gas (CO<sub>2</sub>) por la entrada (1) de la celda (2), en donde es atravesado por haz de luz infrarroja (IR; longitud de onda cercana a la región infrarroja del espectro; 3), en donde el CO<sub>2</sub> absorbe una fracción de la energía, para posteriormente alcanzar dos detectores, uno que cuantifica la absorción de IR del CO<sub>2</sub> gas y vapor de agua, y otro como referencia (4 y 5, respectivamente), para finalmente salir de la celda (6). En (b) se muestra una imagen de la parte interna del sensor, en donde se señala la celda de medición (recuadro rojo). Modificado de Debbagh (2019).

### 3.2 Sensor comercial de $xCO_2$ de bajo costo: JX-CO2-102

El sensor seleccionado para este proyecto fue el modelo JX-CO2-102 (Figura 3; de aquí en adelante será mencionado como JX; modelo genérico, China; [https://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-936714024-modulo-de-sensor-de-dioxido-de-carbono-industrial-de-alta-pr-\\_JM](https://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-936714024-modulo-de-sensor-de-dioxido-de-carbono-industrial-de-alta-pr-_JM)), el cual funciona con tecnología NDIR. A pesar de que el fabricante no especifica claramente el funcionamiento interno del sensor, al tener una sola celda para medición del CO<sub>2</sub> gas, se asumió que tiene el mismo principio de funcionamiento que el LI-840A (Figura 3b).

De acuerdo con el manual del fabricante, este modelo es uno de los sensores NDIR de menor potencia fabricados para uso comercial, ya que puede funcionar con una potencia de 3.5 mW. Su intervalo de medición va desde 0 hasta 5000 ppm y tiene una precisión reportada de  $\pm 50$  ppm (a 25 °C). Para su funcionamiento, se requiere una tensión de alimentación de 3.3 V y presenta un consumo medio de 60 mA. Con respecto a su uso, el fabricante establece que el tiempo de precalentamiento de la celda es inferior a un minuto (a 25°C) y posteriormente, requiere al menos 24 horas para lograr su máxima precisión.

Para adquirir la señal este sensor (*i.e.*, comunicación y adquisición de información) se diseñó un arreglo de componentes, el cual se describe con mejor detalle en la sección 3.3, pero de manera general incluyó una placa de Arduino UNO, acoplada a un reloj en tiempo real (DS3231, ArduinoMXSLP) y un módulo de lectura para tarjetas microSD como registrador de datos (*i.e.*, *datalogger*; TM-37, TM).



**Figura 3.** Sensor de xCO<sub>2</sub> utilizado durante el proyecto (a) y sus dimensiones (b). A pesar de que el fabricante no describe explícitamente el funcionamiento interno del sensor (emplea tecnología NDIR, pero no menciona las características de la fuente de IR o sus detectores, tampoco sobre los algoritmos del cálculo), al tener una sola celda de medición del CO<sub>2</sub> gas, se asume que es similar a otros modelos que emplean una sola celda (*i.e.*, LI840a; Fig. Xb). En la imagen se muestra los dos tapones color negro cubriendo la entrada y salida del gas, así como la celda de medición (indicada por la tapa hermética de color blanco del sensor).

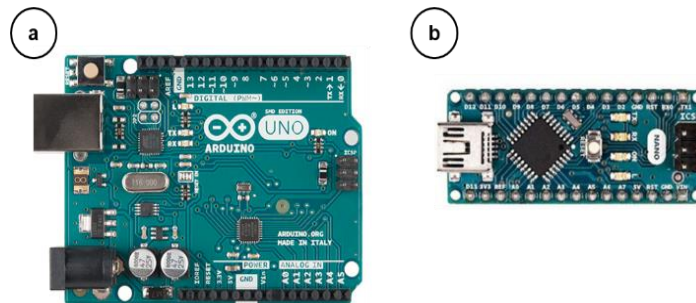
Como se mencionó anteriormente, el sensor JX arroja datos los cuales provienen de un proceso de calibración interna. Dicha calibración, arroja datos de  $x\text{CO}_2$  que han sido corregidos por temperatura, así como el voltaje asociado a esta medición. Sin embargo, poca información está disponible por parte del fabricante. No obstante, en todos los modelos actuales sin importar su costo, marca, precisión y exactitud comprobada, los datos arrojados pasan por una calibración interna, la cual usualmente se realiza con base en la temperatura.

### ***3.3 Diseño de plataforma para leer la señal de sensores e instrumentos periféricos del sistema de medición de $x\text{CO}_2$***

#### ***3.3.1 Placa de Arduino UNO***

Arduino es una plataforma de prototipos electrónicos de código abierto (en inglés *open-source*) basada en hardware y software flexibles y fáciles de usar (Arduino, Italia, <https://store.arduino.cc/>). Las placas Arduino son relativamente baratas comparadas con otras plataformas microcontroladoras y su software se ejecuta en sistemas operativos Windows, Macintosh OSX y GNU/Linux. Para este proyecto se utilizó una placa Arduino UNO (Figura 4a) para controlar los sensores de  $p\text{CO}_2$ , temperatura y humedad relativa añadidos al sistema de medición de  $p\text{CO}_2$ . Además, se añadieron una tarjeta micro SD (TM-37, TM, México) y un reloj de tiempo real para registrar y guardar los datos obtenidos de estas tres variables mencionadas.

Adicionalmente, se agregó una placa Arduino NANO (Figura 4b) para captar la señal de un segundo sensor de temperatura, una celda Peltier y un ventilador de 12 V que sirvió para mantener el sensor JX a una temperatura constante (25 °C). La tabla I muestra las especificaciones técnicas de ambos microcontroladores.



**Figura 4.** Microcontroladores utilizados durante este proyecto: Arduino UNO (a) y Arduino NANO (b).

**Tabla I.** Especificaciones técnicas de los microcontroladores Arduino UNO y NANO.

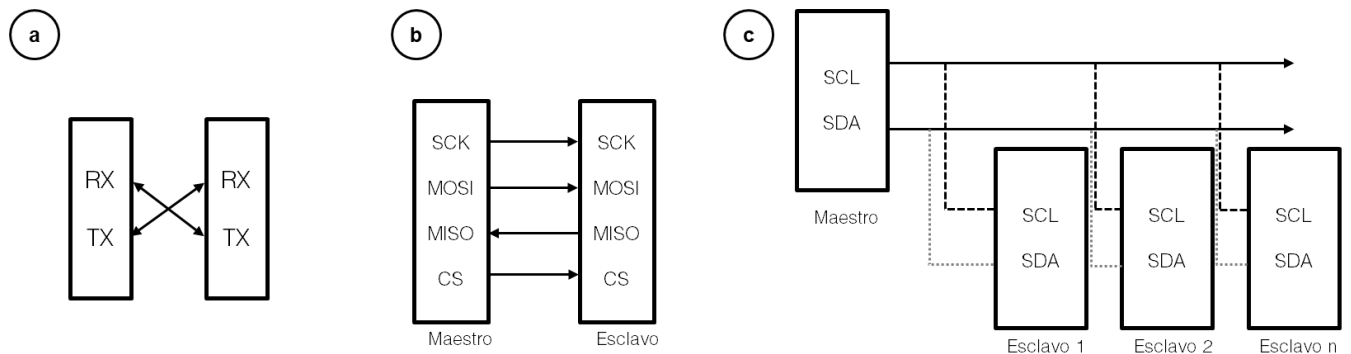
Especificaciones técnicas		
Modelo	UNO	NANO
Microcontrolador	ATMEGA328	ATMEGA328P
Voltaje de operación	5 V	5 V
Voltaje de alimentación	7-12 V	7-12 V
Pines digitales	14	14
Pines Análogos	6	8
Corriente a 5V	40 mA	40 mA
Corriente a 3.3V	50mA	50 mA
Dimensiones	2.7 x 2.1 pulgadas	1.77 x 0.71 pulgadas

### 3.3.2 Comunicación entre placas Arduino y sensores

Una de las herramientas más importantes de las que dispone un microcontrolador como Arduino son las comunicaciones seriales. Mediante estas comunicaciones, el microcontrolador puede interactuar con cualquier dispositivo que también soporte una comunicación serial como ordenadores, sensores con conexión serie, teléfonos inteligentes, servidores e incluso otros microcontroladores (Osisiogu, 2015). Para lograr

estas comunicaciones, Arduino cuenta con tres periféricos principales para la comunicación de hardware: UART, SPI e I2C. A continuación, se mencionará brevemente el funcionamiento de estos protocolos:

- *UART (Recepción – Transmisión Asíncrona Universal)*: Comunicación asíncrona que utiliza una línea para transmitir datos (TX) y otra para recibir los datos (RX; Figura 5a).
- *SPI (Serial Peripheral Interface)*: Comunicación síncrona donde un “maestro” envía la señal de reloj, y con cada pulso de reloj se envía un bit al “esclavo” y se recibe un bit de este (Figura 5b). Los nombres de las señales son SCK para el reloj, MOSI (*Master Out Slave In*) y MISO (*Master In Slave Out*).
- *I2C*: Protocolo síncrono que utiliza solamente dos cables, uno para el reloj (SCL) y otro para el dato (SDA). Maestro y esclavo envían información por el mismo cable. El esclavo es controlado por el maestro y el maestro crea la señal de reloj. El protocolo I2C permite conectar casi hasta 128 dispositivos a la placa Arduino (Figura 5c).



**Figura 5.** Esquemas de los protocolos de comunicación utilizados por Arduino: UART (a), SPI (b) e I2C (c).

Dentro del proyecto se utilizaron los 3 tipos de comunicaciones, la tabla II muestra cual protocolo utiliza cada uno de los componentes del sistema de medición de  $x\text{CO}_2$ .

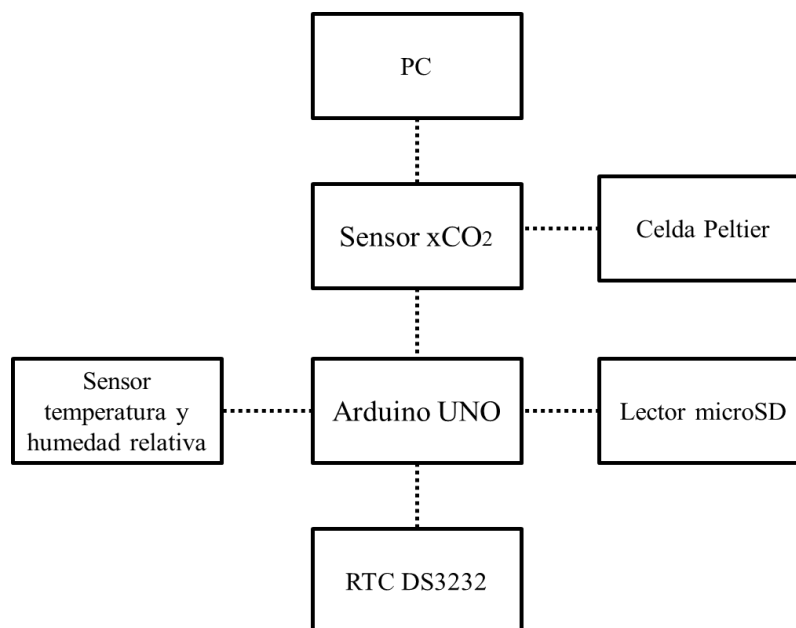
**Tabla II.** Componentes del sistema de medición de  $x\text{CO}_2$  agrupados según el protocolo de comunicación serial que utilizan. JXCO2: sensor NDIR que cuantifica  $x\text{CO}_2$ ; HDC1080: sensor de humedad relativa y temperatura; RTC DS3231: reloj de tiempo real; LCD 20x4: pantalla LCD alfanumérica.

Comunicación		
<i>UART</i>	<i>SPI</i>	<i>I2C</i>
JXCO2	Lector microSD	HDC1080
		RTC DS3231
		Display LCD 20X4

### 3.3.3 Diseño de plataforma de comunicación para sensores

Arduino cuenta con un entorno de desarrollo integrado (IDE) basado en C++ que facilita la escritura de código y su carga en la placa (<https://www.arduino.cc/en/software>). El IDE se utilizó para generar los códigos necesarios para manipular la señal de los sensores de temperatura, humedad,  $p\text{CO}_2$ , así como la bomba de aire, la placa Peltier y el registro de datos (Figura 6).

Se generó un programa usando el IDE de Arduino que lograra evaluar y controlar, además de la variable de interés ( $x\text{CO}_2$ ), otros componentes como la temperatura, humedad relativa y temperatura de aire del microambiente de donde se tomaba la muestra (*i.e.*, condiciones de laboratorio). Para esto, se añadieron un sensor de temperatura y humedad relativa (Figura 7), una microbomba de aire (E-BOM-AIR-6V, Marca genérica, China; Figura 8a) y una celda Peltier (TEC1-12706, Tecneu, México) con ventilador incluido (Figura 10). A continuación, se describe cada uno de los componentes añadidos al sistema.

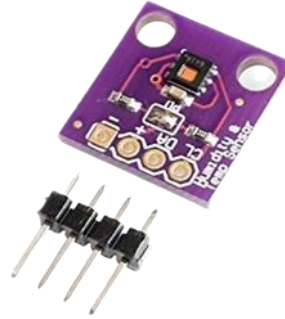


**Figura 6.** Esquema de los componentes añadidos al sistema de  $x\text{CO}_2$ .

### 3.3.3.1 Sensor de humedad relativa y temperatura

El sensor digital de humedad de alta precisión (HDC1080, Texas Instruments, USA; <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/hdc1080.pdf>) es un sensor digital de humedad relativa con un sensor de temperatura integrado que funciona mediante el

protocolo I2C (Tabla II). Este sensor proporciona mediciones con una precisión de  $\pm 2$  % de humedad y  $\pm 2$  °C en temperatura. Tiene un consumo de energía bajo ( $1.3\mu\text{A}$ ). A continuación se muestran las características principales del sensor (Tabla III), así como su apariencia (Figura 7).



**Figura 7.** Sensor HDC1080.

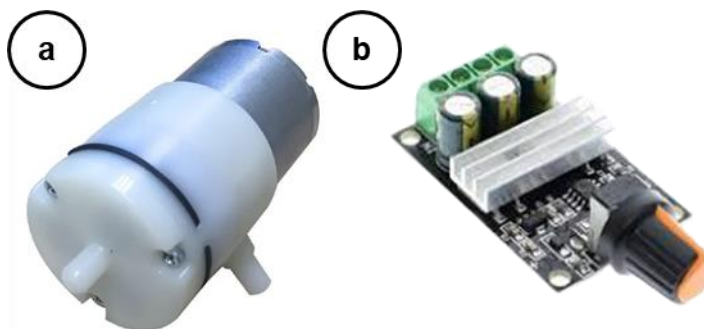
**Tabla III.** Especificaciones técnicas del sensor de temperatura y humedad relativa HDC1080.

Especificaciones técnicas	
Precisión temperatura	$\pm 2$ %
Precisión humedad relativa	$\pm 0.2$ °C
Voltaje de alimentación	2.7 a 5 V
Consumo en medición	$1.3 \mu\text{A}$
Consumo dormido	100 nA
Intervalo de temperatura	-40°C a 125 °C
Intervalo de HR	0 a 100 %
Dimensiones	0.9 x 0.9 pulgadas

### 3.3.3.2 Microbomba de aire

Las microbombas son dispositivos que pueden controlar y manipular pequeños volúmenes de fluido moviéndolo de un lugar a otro. Son ampliamente utilizadas debido a su tamaño generalmente pequeño, su reducido costo y su precisión de dosificación (Laser y Santiago, 2004). En este caso, se utilizó una

microbomba (E-BOM-AIR-6V, Marca genérica, China; de aquí en adelante será mencionada como MINI) para transportar el aire hacia el sensor JX y fue ajustada con la ayuda de un controlador de flujo (*i.e.*, *dimmer*; PWM, TRES D Print Tech, México; Figura 8b).



**Figura 8.** Microbomba de aire MINI (a) y controlador de flujo (b) utilizados para este proyecto.

**Tabla IV.** Especificaciones técnicas de la microbomba MINI.

<b>Especificaciones técnicas</b>	
Voltaje de alimentación	12V
Consumo en medición	<600 mA
Intervalo de presión	8-13 PSI
Dimensiones	2.3 x 1 pulgadas

De acuerdo con la comunidad científica dedicada a la medición de la  $p\text{CO}_2$ , el flujo de aire en sistemas de medición resulta sumamente importante al cuantificar las concentraciones de este gas, por lo cual se verificó la estabilidad del flujo de la microbomba seleccionada para este sistema de medición (MINI), la cual fue contrastada con una microbomba utilizada en sistemas de medición de  $x\text{CO}_2$  fabricados por el Instituto

de Investigación del Acuario de la Bahía de Monterey (*MBARI*, por sus siglas en inglés), mostrando que ambas bombas tienen una estabilidad similar (ver Anexo 3).

### 3.3.3.3 Control de temperatura del JX: Housing y celda Peltier

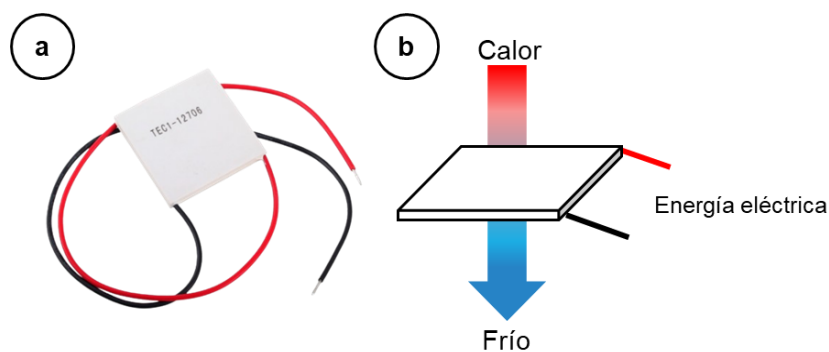
Debido a la necesidad de que el sensor JX registre los datos con una temperatura estable, y considerando su potencial futura aplicación en sistemas de medición en agua de mar, fue necesario utilizar una carcasa o *housing* para el sensor. Para esto, se utilizó una caja de metal (Figura 9), de este modo se protegió al sensor de la humedad, variación en temperatura y otras interferencias que podrían afectar las mediciones de  $x\text{CO}_2$ .



**Figura 9.** Caja de metal utilizada para contener el sensor de  $x\text{CO}_2$ .

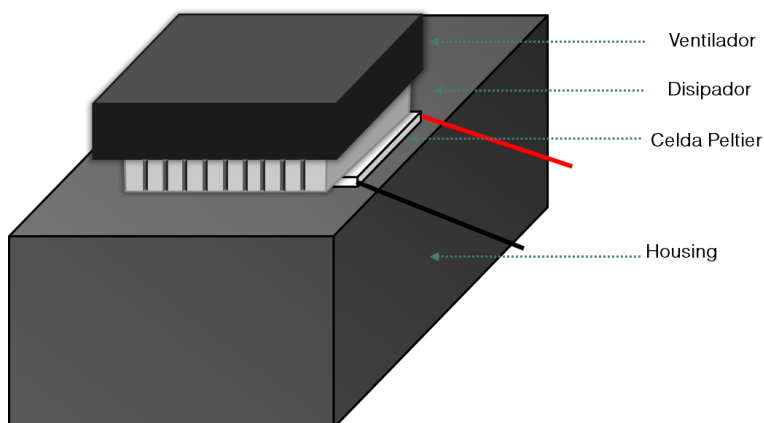
Con el fin de controlar la temperatura del sensor JX, a la carcasa se le instaló una celda Peltier (Figura 10a), o celda termoeléctrica, que es un dispositivo para el control térmico que promueve el intercambio de energía calorífica entre sus dos caras a través del control de la energía eléctrica proporcionada por una fuente de alimentación (usualmente de 12 V), generando un gradiente de temperatura y provocando que una de las caras se enfríe, mientras que la otra se calienta (Figura 10b;

González-García, 2011; Rubio-Ramírez *et al.*, 2017). Para este proyecto se seleccionó el modelo TEC1-12706 (LIONCHIP, México; <https://robu.in/product/tec1-12706-thermoelectric-peltier-cooler-12-volt-92-watt/>), el cual fue utilizado para mantener el *housing* a una temperatura constante (*i.e.*, 25°C, temperatura óptima recomendada por el fabricante) que, en el caso de laboratorio, a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente.



**Figura 10.** Celda Peltier TEC1-12706 (a) y esquema del funcionamiento general de celda Peltier (b).

Para conseguir que el *housing* se mantuviera a los 25° C, la celda Peltier, conectada con la placa Arduino NANO, fue programada para activarse (enfriar) cuando la temperatura dentro del *housing* era superior a 25.5°C (Figura 11). La temperatura dentro del *housing* que servía como referencia para el control de la celda Peltier era medida con el sensor HDC1080 (temperatura y humedad relativa) mencionado previamente (ver Anexo 4).



**Figura 11.** Esquema del módulo Peltier para control de temperatura añadido al sistema.

### ***3.4 Diseño de experimentos para evaluar el desempeño del sensor de xCO<sub>2</sub>***

Después de algunas pruebas y ajustes en el diseño del experimento, y de realizar pruebas aisladas del sensor JX durante periodos de tiempo cortos (< 24 h), se procedió a evaluar el rendimiento del sensor durante muestreos superiores a un día.

#### ***3.4.1 Evaluando la estabilidad del sensor JX en condiciones de laboratorio (experimento en aire)***

Con el fin de evaluar el desempeño del sensor JX, se realizaron series de tiempo de mediciones de aire y de gases de referencia con valores de xCO<sub>2</sub> conocidos. Para evaluar la estabilidad del sensor, las mediciones realizadas con el sensor JX fueron hechas simultáneamente con un segundo sensor de xCO<sub>2</sub>, el sensor LI 840-A (LI-COR Biosciences, USA; Figura 2b), los cuales fueron conectados al flujo de aire de manera secuencial. El sensor LI 840-A ha sido diseñado con fines científicos, es mucho menos accesible económicamente (costo aproximado de 4,900 dólares) y funciona con el principio NDIR. Este sensor consigue una precisión de hasta  $\pm 1\%$  en un intervalo de medición entre 0 y 20000 ppm, funciona bajo condiciones de hasta 95% de humedad

relativa y en temperaturas entre los -20 y 45 °C de temperatura, por lo que este sensor puede utilizarse en una amplia gama de condiciones ambientales exigentes (<https://www.licor.com/env/support/LI-840A>).

Este primer experimento fue realizado durante el 24 y 26 de mayo del 2021 con una duración de 2.5 días en condiciones de laboratorio en el cual se cuantificó la concentración de  $x\text{CO}_2$  en aire (*i.e.*, atmosfera dentro del Laboratorio de  $\text{CO}_2$  en el IIO), con una tasa de muestreo de 1 dato/seg. Las primeras 24 h del experimento fueron catalogadas como el periodo de acondicionamiento del sensor JX, de acuerdo con lo recomendado para sensores con sus características (T6613, TELLAIRE, USA).

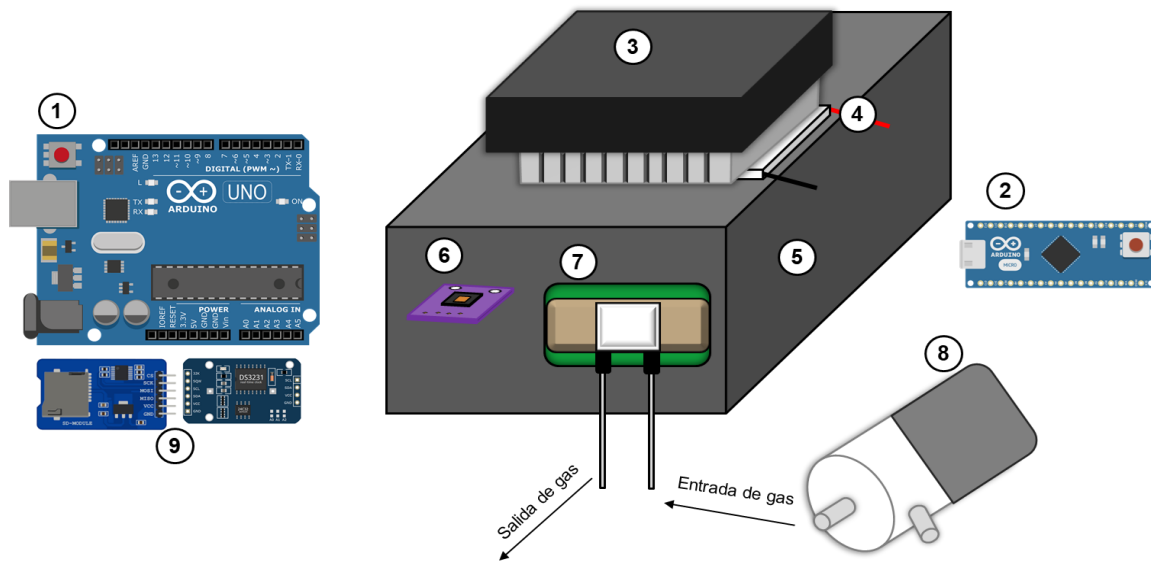
Para las mediciones se ajustó un flujo de aire de  $\sim 160$  mL/L y se usó una trampa de perclorato para remover la humedad del aire medido. Adicionalmente, se realizaron pruebas del desempeño de la trampa para asegurar que el aire medido estuviera totalmente seco usando un sensor de humedad (ver Anexo 4 para una explicación más detallada; Figura 12). A partir de las series de tiempo obtenidas con el sensor JX, se evaluó la estabilidad en las mediciones, el tiempo de acondicionamiento, variabilidad (ruido) en las mediciones del sensor, la precisión y exactitud.

Además, en un segundo experimento realizado entre el 6 y 8 de junio del 2021, se midieron de manera intermitente en cuatro ocasiones dos gases de concentración conocida de  $x\text{CO}_2$  (a manera de subestándares): (a) nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) con una concentración de 0 ppm y (b) un tanque de aire comprimido con una concentración de 475 ppm. El tanque subestándar con el valor nominal de  $475 \pm 0.3$  ppm fue determinado a partir de mediciones realizadas en el Laboratorio de  $\text{CO}_2$  utilizando un sensor para medir  $x\text{CO}_2$  (LI7000, LI-

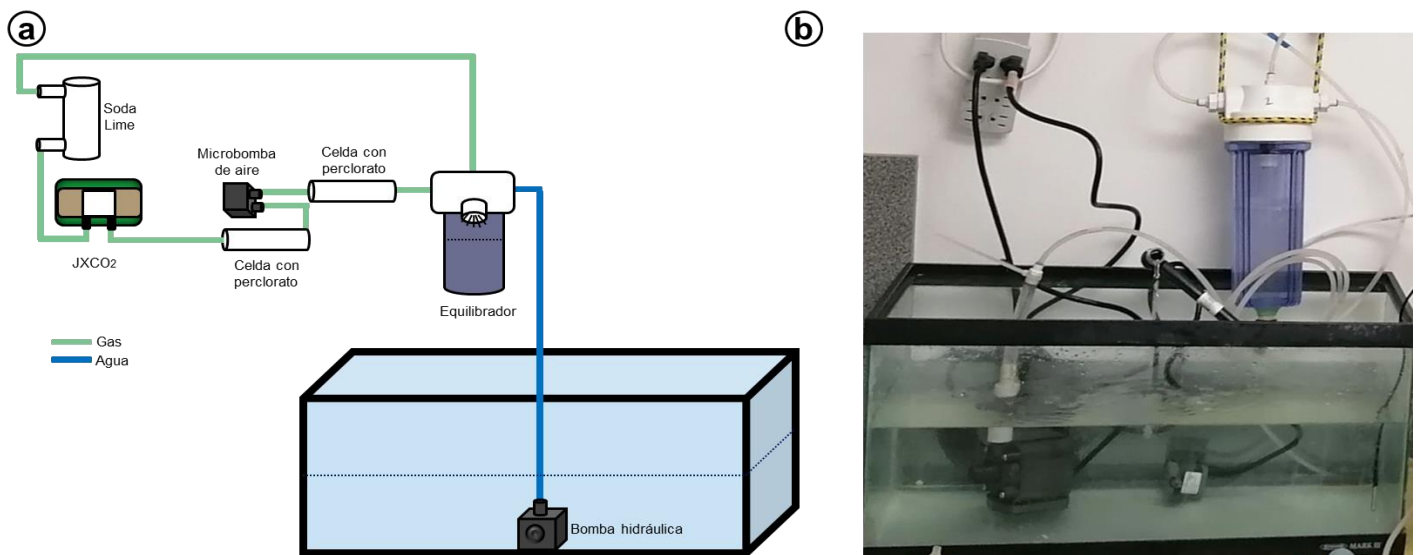
COR Biogeosciences, USA), y utilizando la calibración con un solo valor de referencia (*i.e.*, N<sub>2</sub> libre de CO<sub>2</sub> y vapor de agua) propuesto por el fabricante. Además, se añadió un desecador (*i.e.*, perclorato de magnesio o trampa de humedad) para eliminar el exceso de humedad. Los gases subestándares fueron medidos a un flujo constante por periodos de 12-15 min.

#### ***3.4.2 Evaluando la estabilidad del sensor JX en un sistema de medición de xCO<sub>2</sub> (experimento en agua de mar)***

Para comprobar la eficacia del sensor en condiciones acuáticas se realizó un experimento en laboratorio construyendo un mesocosmos en una pecera y recambiando la xCO<sub>2</sub> con un equilibrador (ver sección 3.1; Figura 13). La prueba de xCO<sub>2</sub> marino se realizó mediante un ciclo cerrado que inicia con el agua de mar a temperatura ambiente bombeada de la pecera hacia un equilibrador utilizando una bomba hidráulica (Aquajet 4300, LOMAS, México). Posteriormente, un flujo continuo de aire con la señal de xCO<sub>2</sub> del agua era extraída del equilibrador utilizando una microbomba de aire (TCS, Reino Unido), flujo que pasaba por una celda de perclorato de magnesio para eliminar completamente la humedad antes de ingresar al sensor JX para cuantificar la concentración de CO<sub>2</sub>. Finalmente, después de haber cuantificado el CO<sub>2</sub> en el sensor JX, el flujo se regresaba a la pecera para reincorporarlo al ciclo. Sin embargo, el flujo de aire pasaba por una celda con soda lime (cal sodada; trampa de CO<sub>2</sub>) empleada como absorbente de dióxido de carbono y evitar la acumulación de CO<sub>2</sub> en la pecera.



**Figura 12.** Esquema de la instalación del sistema de  $x\text{CO}_2$  con aditivos: microcontrolador Arduino UNO (1) conectado a lector de tarjeta micro SD, RTC DS3231 (9) y sensor JX (7); sensor de humedad relativa y temperatura (6) controlado con el microcontrolador Arduino NANO (2) que a su vez controla el ventilador (3) y celda Peltier (4); *housing* (5) y microbomba de aire (8).



**Figura 13.** Esquema de la prueba de  $x\text{CO}_2$  marino (a) e imagen del sistema montado en el laboratorio (b). En (a) se muestran los componentes utilizados para el experimento, así como la ruta del  $x\text{CO}_2$  desde su estado acuoso (línea azul) hasta su estado gaseoso (línea verde).

### ***3.5 Análisis de datos***

#### ***3.5.1 Aplicación de medias móviles y análisis espectral***

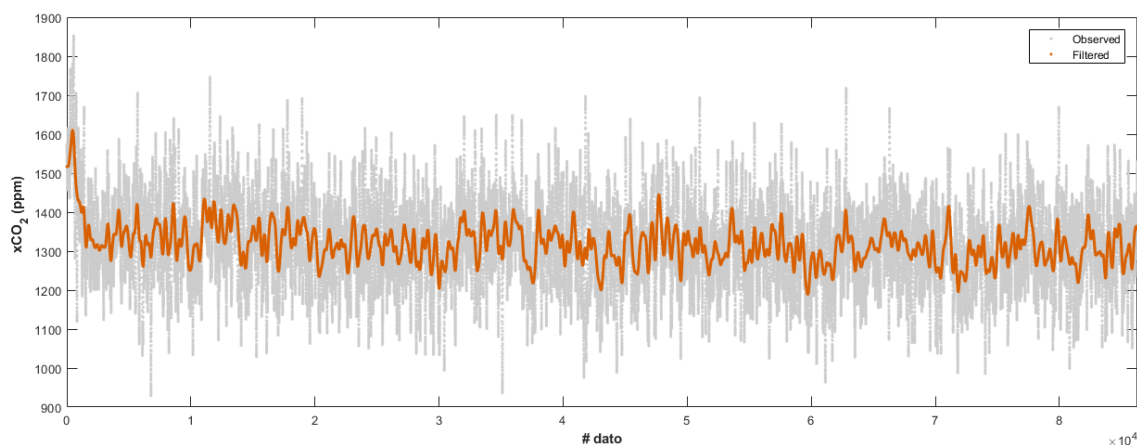
Los datos obtenidos con el sensor (series de tiempo de  $x\text{CO}_2$  con eventos de mediciones de subestándares) presentaban una elevada variabilidad de alta frecuencia (denominada *ruido* en este trabajo). Con el fin de reducir dicha variabilidad, se aplicó un filtro a partir de una media móvil (filtro de paso bajo), y con la serie de tiempo filtrada se realizó una recalibración de datos con los dos gases de concentración conocida (subestándares).

En series de tiempo con alta variabilidad, es común aplicar medias móviles para identificar la tendencia general de los datos obtenidos. El tipo de media móvil más sencillo de calcular es la media móvil simple (SMA). En la SMA, cada punto de los datos de la serie temporal tiene la misma ponderación sin importar del lugar en el que se encuentre en la secuencia, por lo que no se aplican factores de ponderación a ninguno de los puntos de datos. Al calcular los valores sucesivos, un nuevo valor entra en la suma de la fórmula y los datos más antiguos se descartan, para finalmente dividir el total entre el número de puntos de datos. De este modo se obtiene una media que se "mueve" secuencialmente a lo largo del tiempo en que los datos son registrados por el sensor y es posible "suavizar" los datos y reducir el ruido de fondo (Cryer y Chan, 2008; Molugaram y Shanker-Rao, 2017; Shumway y Stoffer, 2006).

Como primer control de calidad se realizó un análisis espectral de frecuencias (periodograma) con base en la serie de Fourier a las anomalías de datos crudos para identificar las señales dominantes en la serie de tiempo (Ver Anexo 1) y seleccionar la

ventana de tiempo para el filtrado con la media móvil. Para realizar esto, se seleccionó una porción de la serie de tiempo de los datos crudos que presentaba valores relativamente constantes, a los cuales se les removió la tendencia lineal para obtener anomalías (serie de tiempo cruda – valores ajustados a la tendencia lineal de la serie de tiempo). El análisis de frecuencias arrojó que una ventana de tiempo entre 2-3 minutos era suficiente para remover la variabilidad de alta frecuencia. Posteriormente se calculó una media móvil simple de 3 min para filtrar los datos crudos de  $x\text{CO}_2$  obtenidos (Figura 14).

Posteriormente se calculó la estadística descriptiva (media, desviación estándar, valor máximo, valor mínimo y error estándar). Adicionalmente, se cuantificó el flujo de aire, la temperatura y la humedad relativa del microambiente dentro de la carcasa en donde se encontraba el sensor JX (Figura 12). El procesado y graficado de datos se llevó a cabo en el software MATLAB.



**Figura 14.** Aplicación de media móvil de 3 minutos al periodo de acondicionamiento del sistema JX. Los puntos grises representan los datos crudos (sin filtrar), mientras que los puntos naranjas representan los datos filtrados con la media móvil con ventana de tiempo de 3 minutos.

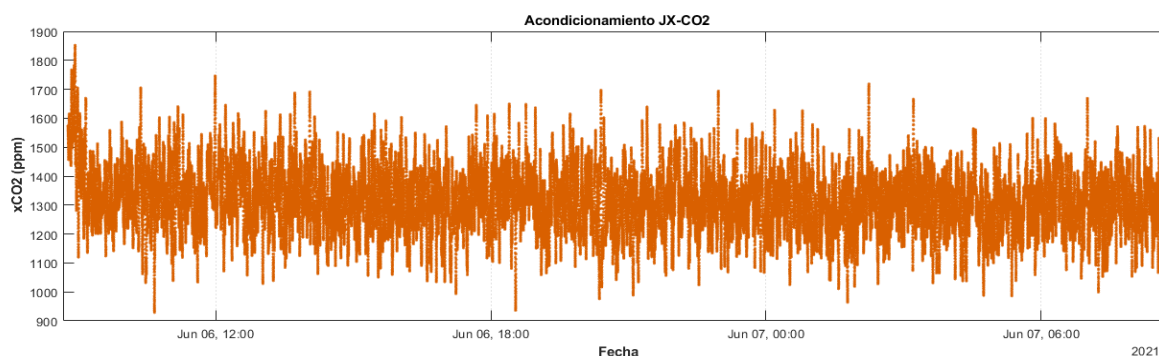
### 3.5.2 Análisis de curvas de calibración

Para la calibración de los valores de  $x\text{CO}_2$ , se realizaron curvas de calibración con dos de las cuatro mediciones obtenidas con los gases de concentración conocida en los experimentos en aire y agua. Con esto, se realizó una regresión entre los valores obtenidos y esperados ( $\text{N}_2 = 0$  ppm; y Subestándar = 475 ppm). De esto se obtuvo una ecuación lineal de la forma  $y = ax + b$ , donde  $y$  representa a los valores esperados,  $x$  a los valores obtenidos con el sensor JX;  $a$  y  $b$  representan la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. Los dos datos restantes de cada experimento fueron utilizados para validar las ecuaciones obtenidas.

## 4. Resultados

### 4.1 Evaluación del desempeño de un sensor de $x\text{CO}_2$ en condiciones de laboratorio (experimento en aire)

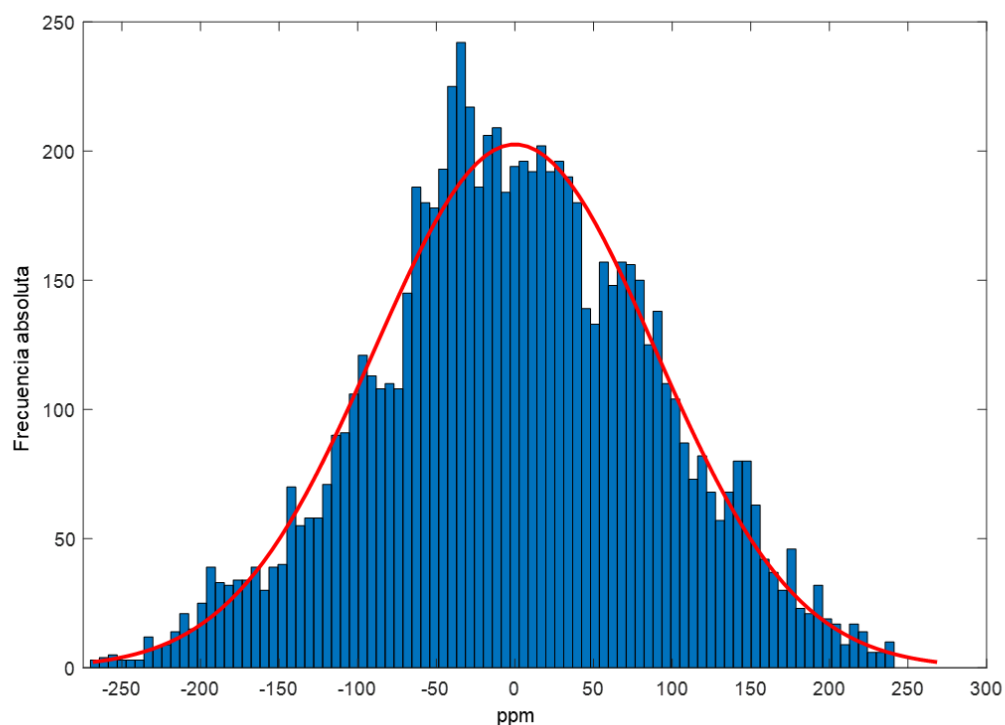
De acuerdo con los fabricantes del sensor JX, es necesaria una fase de acondicionamiento de al menos 24 h previas al muestreo que se desee realizar. Considerando esto, el sistema JX fue encendido aproximadamente día y medio antes de las pruebas de gases (Figura 15).



**Figura 15.** Periodo de acondicionamiento del muestreo de  $x\text{CO}_2$  en aire.

Durante el periodo de acondicionamiento, los datos crudos (datos sin modificar del sensor JX) presentaron una media de  $1317.5 \pm 112$  ppm.

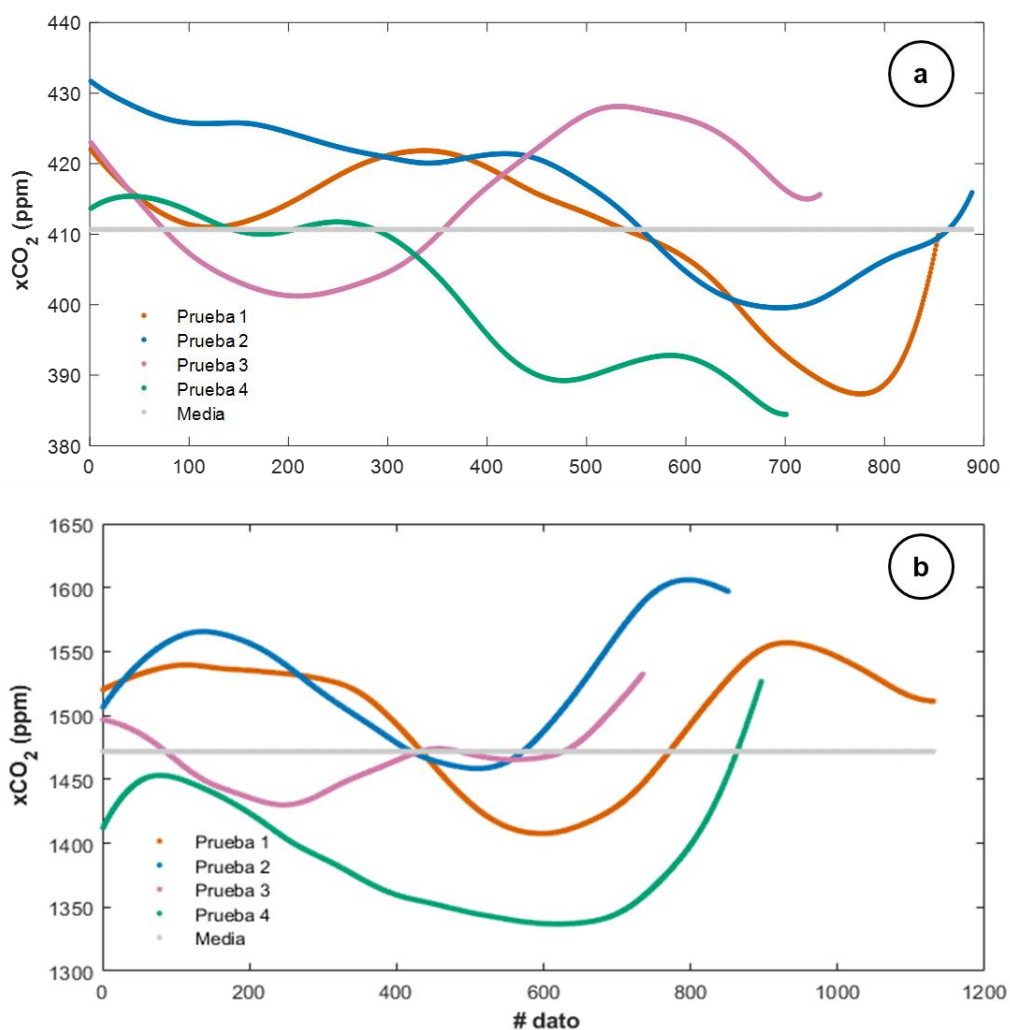
Una vez calculada la media móvil descrita en la sección 3.5.1, fue posible suavizar (filtrar) los datos originales y calcular el ruido de fondo del sensor. Para esto, se calculó la diferencia entre los valores suavizados y los originales obteniendo una media de  $71.5 \pm 53.7$  ppm. La figura 16 muestra un histograma de los datos de ruido de fondo.



**Figura 16.** Histograma de frecuencias de la diferencia entre los datos suavizados y los crudos, considerado como ruido de fondo en este trabajo. Se aprecia que la dispersión de los datos (barras azules) sigue una curva normal (línea roja), con valores centrados en el cero.

Como se mencionó previamente, se realizaron mediciones de gases con concentraciones de  $\text{CO}_2$  conocidos para evaluar la exactitud del sistema. Estas pruebas se

realizaron en el laboratorio y consistían en pasar directamente al sensor el gas en cuestión durante un tiempo determinado, repetir con el otro gas para finalmente regresar a la medición del CO<sub>2</sub> en aire. Con estos resultados se realizó una calibración de dos puntos (ver Sección 3.5.2) y se obtuvo una ecuación lineal que posteriormente fue aplicada a las mediciones de CO<sub>2</sub> medido en aire. Los resultados se muestran en la figura 17 y en la tabla V.



**Figura 17.** Series de tiempo de pruebas de gases durante el experimento con CO<sub>2</sub> en aire. Se muestran datos filtrados de cuatro eventos de medición durante el experimento (líneas de colores), así como el promedio de

las series de tiempo (línea gris). Tanto en las mediciones del N<sub>2</sub> (a; valor esperado = 0 ppm) como del subestándar (b; valor esperado = 475 ppm) se observa un *offset*<sup>2</sup>.

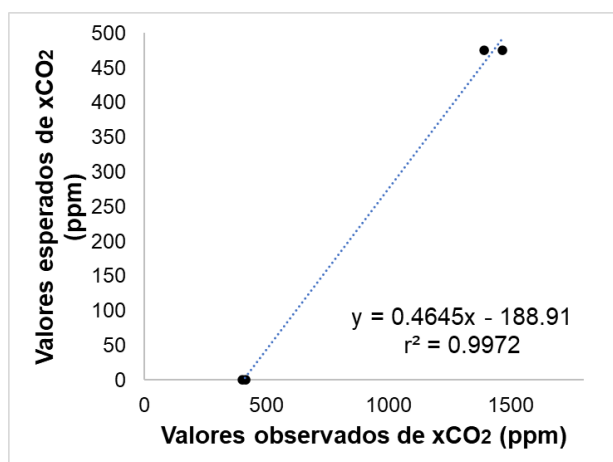
En las pruebas del gas con cero CO<sub>2</sub>, se presentaron medias de  $409.3 \pm 10.6$  ppm,  $415.7 \pm 9.6$  ppm,  $414.6 \pm 9.3$  ppm y  $401.6 \pm 10.5$  ppm, respectivamente. Por otro lado, en las pruebas con el gas subestándar fueron de  $1498.2 \pm 49$  ppm,  $1528.1 \pm 46.2$  ppm,  $1465.4 \pm 22.5$  ppm y  $1390.1 \pm 45.7$  ppm, respectivamente (Tabla V).

**Tabla V.** Estadística descriptiva obtenida de las pruebas con gases en el experimento de xCO<sub>2</sub> en aire después de la aplicación de la media móvil. Se observa un *offset* en las mediciones del N<sub>2</sub> (valor esperado = 0 ppm) y subestándar (valor esperado = 475 ppm). DE = Desviación estándar; EE = Error estándar.

Gas	# Prueba	Media (ppm)	DE (ppm)	EE (ppm)	Min	Max	# Obs.
N <sub>2</sub>	1	409.3	10.6	0.4	387.3	422.0	846
	2	415.7	9.6	0.3	399.6	431.7	883
	3	414.6	9.3	0.3	401.2	428.1	726
	4	401.6	10.5	0.4	384.4	415.4	701
Subestándar	1	1498.2	49.0	1.5	1407.5	1556.8	1130
	2	1528.1	46.2	1.6	1458.5	1606.0	851
	3	1465.4	22.5	0.8	1430.0	1532.4	735
	4	1390.1	45.7	1.5	1336.8	1526.5	896

Con los resultados obtenidos de los 4 eventos de medición de gases conocidos del sistema de medición de xCO<sub>2</sub>, se realizó una regresión lineal con dos de los cuatro datos obtenidos para cada gas para calibrar los datos obtenidos con el sensor JX de este experimento (n = 4; Figura 18). Para validar la ecuación obtenida se utilizaron los dos datos restantes de cada gas.

<sup>2</sup> **Offset:** desplazamiento (diferencia) entre valores.



**Figura 18.** Regresión lineal calculada (curva de calibración) con los datos de gases ( $N_2$  y subestándar; círculos negros) medidos con el sensor JX en  $CO_2$  en aire. Se muestran la ecuación y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) del modelo propuesto (línea punteada). Se observa un *offset* de  $\sim 413$  ppm en los datos crudos.

En total, se compararon 4 datos de valores medidos contra 4 valores esperados (Tabla V), con lo cual se obtuvo la siguiente ecuación:

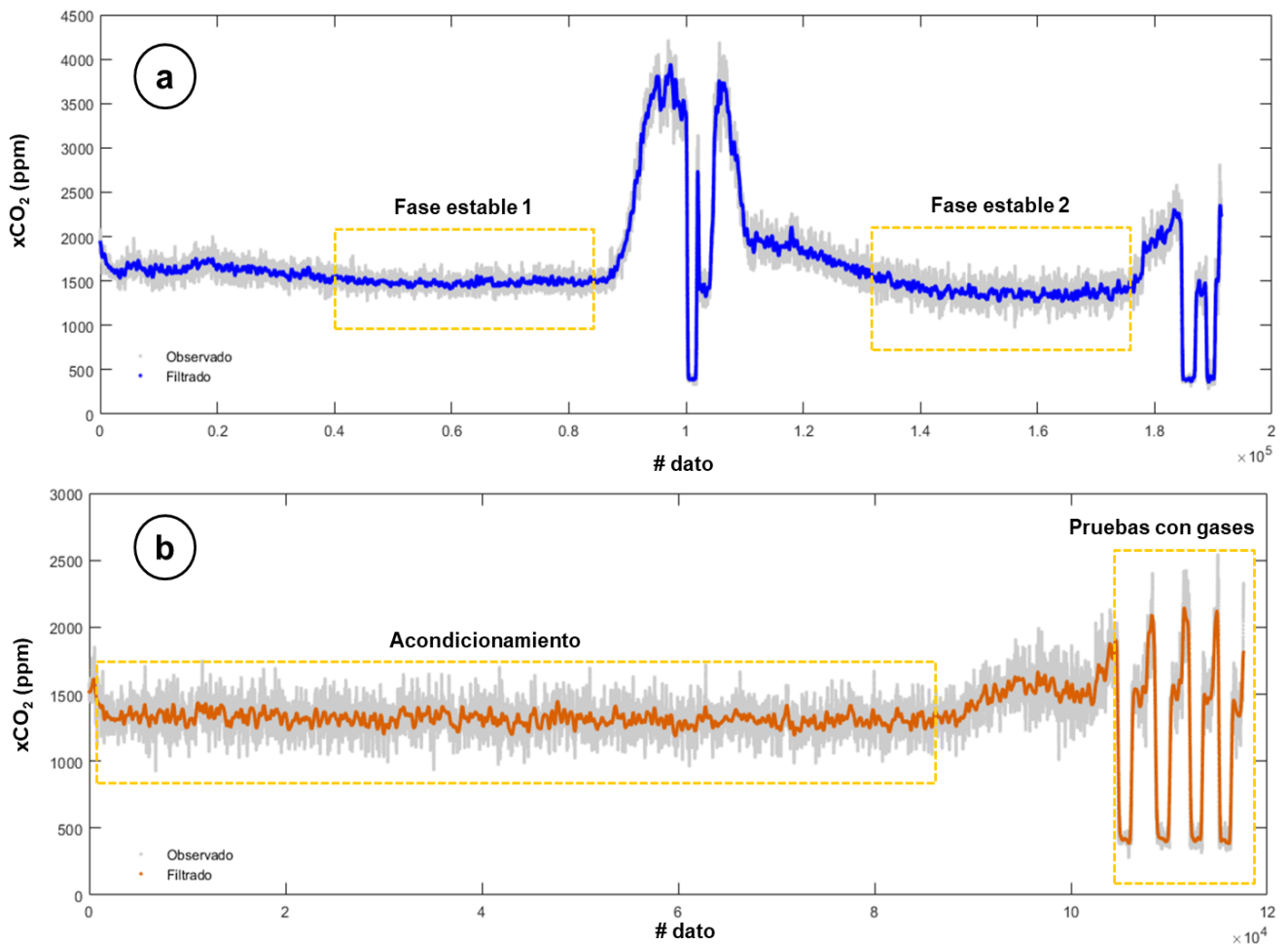
$$y = 0.4645 x - 188.91 \quad (p < 0.05, n = 4) \quad \text{(Ec. 5)}$$

En donde  $x$  es el dato crudo medido con el sensor JX. La regresión presentó un coeficiente de correlación ( $r$ ) de 0.99, un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) del mismo valor, y valores  $p < 0.05$  para el intercepto, pendiente y modelo de regresión, por lo cual se consideró estadísticamente significativa.

Durante un experimento simultáneo, se realizó una serie temporal de medición de  $xCO_2$  durante dos días en un ambiente controlado (laboratorio). Durante este muestreo, se midió aire ambiental pasado por una trampa de humedad. A estos datos se les aplicaron

los dos análisis propuestos previamente: (a) aplicación de filtro paso bajo y media móvil para eliminación de ruido de fondo, y (b) calibración por gases (Ecuación 5).

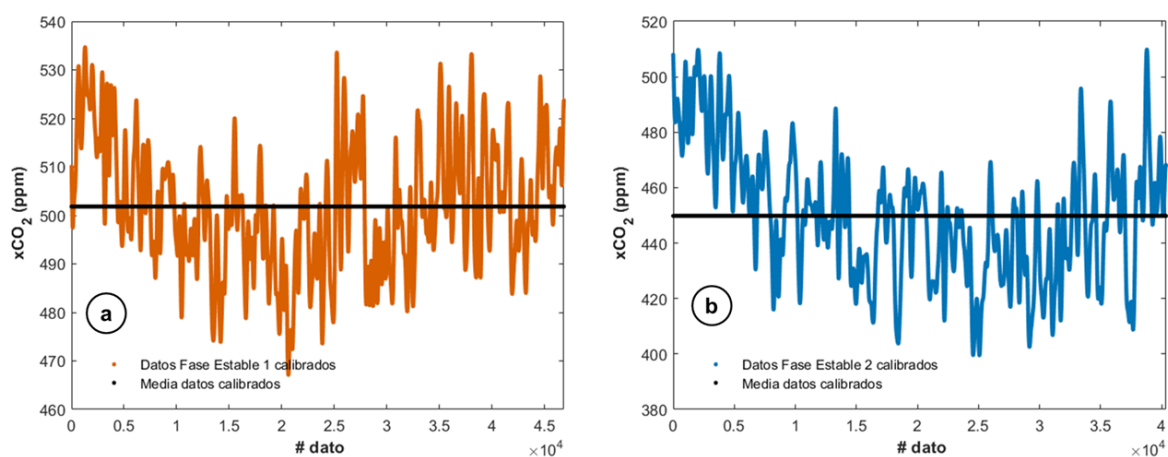
Se aplicó la ecuación obtenida en la sección anterior a los datos de  $x\text{CO}_2$  medidos en el laboratorio con el sistema de medición JX. El experimento de 2 días permitió identificar distintas etapas en las series de tiempo, las cuales fueron definidas/identificadas con base en su patrón temporal o variabilidad (Figura 19a). Se definió como fase estable a dos series de datos cuya variabilidad era baja.



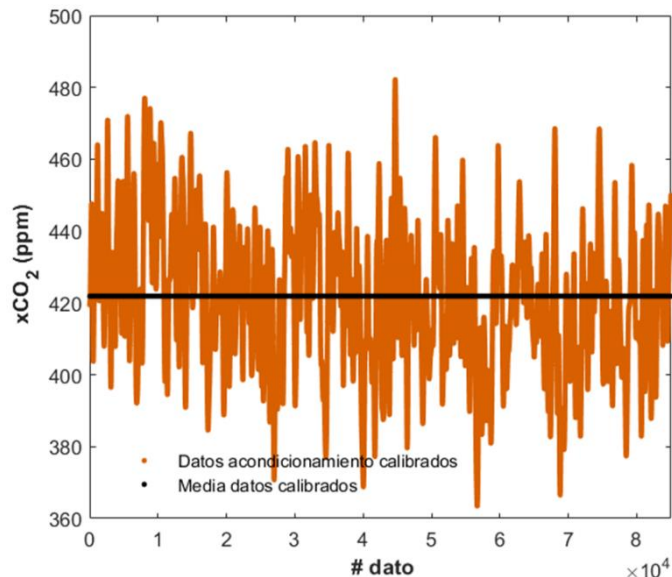
**Figura 19.** Series seleccionadas para evaluar la estabilidad del sensor JX: (a) Datos del 24 al 26 de mayo del 2021 donde se seleccionaron dos periodos “estables”; (b) Datos del muestreo del 6 al 8 de junio del 2021 donde se evaluó la etapa de acondicionamiento y las pruebas con gases. Los puntos grises representan los

datos crudos (sin filtrar), mientras que los puntos azules y naranjas representan los datos filtrados con una media móvil con ventana de tiempo de 3 min.

De manera general, después de la calibración se registró un valor de  $x\text{CO}_2$  promedio de  $501.8 \pm 13.2$  ppm ( $n = 46814$ ) para la fase estable 1, con valores que fluctuaron entre 467.1 y 534.7 ppm (Figura 20a). Por otro lado, la fase estable 2 registró una media de  $449.8 \pm 23.5$  ppm ( $n = 40365$ ; Figura 20b) con un mínimo de 383.0 y un máximo de 488.9 ppm. El periodo de acondicionamiento del sistema presentó una media de  $421.9 \pm 20.3$  ppm ( $n = 85014$ ) con valores entre 363.4 y 482.2 ppm (Figura 21).



**Figura 20.** Datos de dos fases estables post-calibración: fase estable 1 (a) y fase estable 2 (b; ver Figura 19a como referencia). La línea negra representa la media de cada fase.

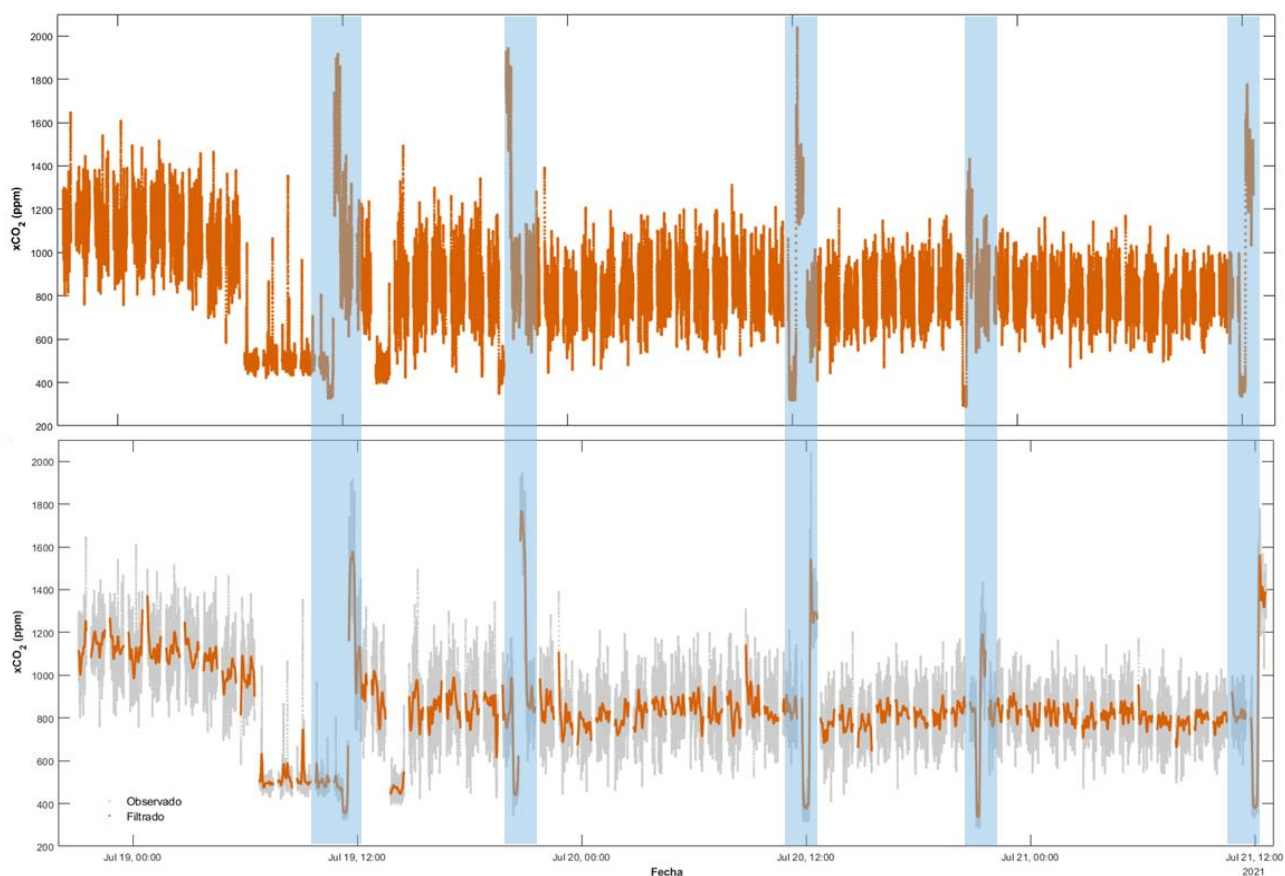


**Figura 21.** Datos de acondicionamiento post-calibración (ver Figura 19b como referencia). La línea negra representa la media de los datos.

#### ***4.2 Sensor JX acoplado a equilibrador: Evaluando la estabilidad en mediciones con agua de mar***

El experimento en agua de mar tuvo una duración total de 61 h durante las cuales se realizaron cinco mediciones de gases (subestándares), siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.4.2. Al igual que en la sección 4.1 de este trabajo, y después de aplicar el filtro paso bajo descrito en la sección 3.5.1 (Figura 22), las mediciones de gases fueron utilizadas para realizar una calibración de dos puntos y

obtener una ecuación lineal que pueda aplicarse a mediciones de CO<sub>2</sub> marino. La figura 22 y la tabla VI resumen lo obtenido durante el experimento.



**Figura 22.** Serie de tiempo obtenida durante el muestreo de xCO<sub>2</sub> en agua de mar. En (a) se muestran los datos crudos mientras que en (b) se muestran los datos suavizados después de aplicar la media móvil de tres minutos. Los cuadros azules representan los momentos en que se midieron los gases de referencia. En (b) los puntos grises representan los datos crudos (sin filtrar), mientras que los puntos naranjas representan los datos filtrados con la media móvil con una ventana de tiempo de 3 min.

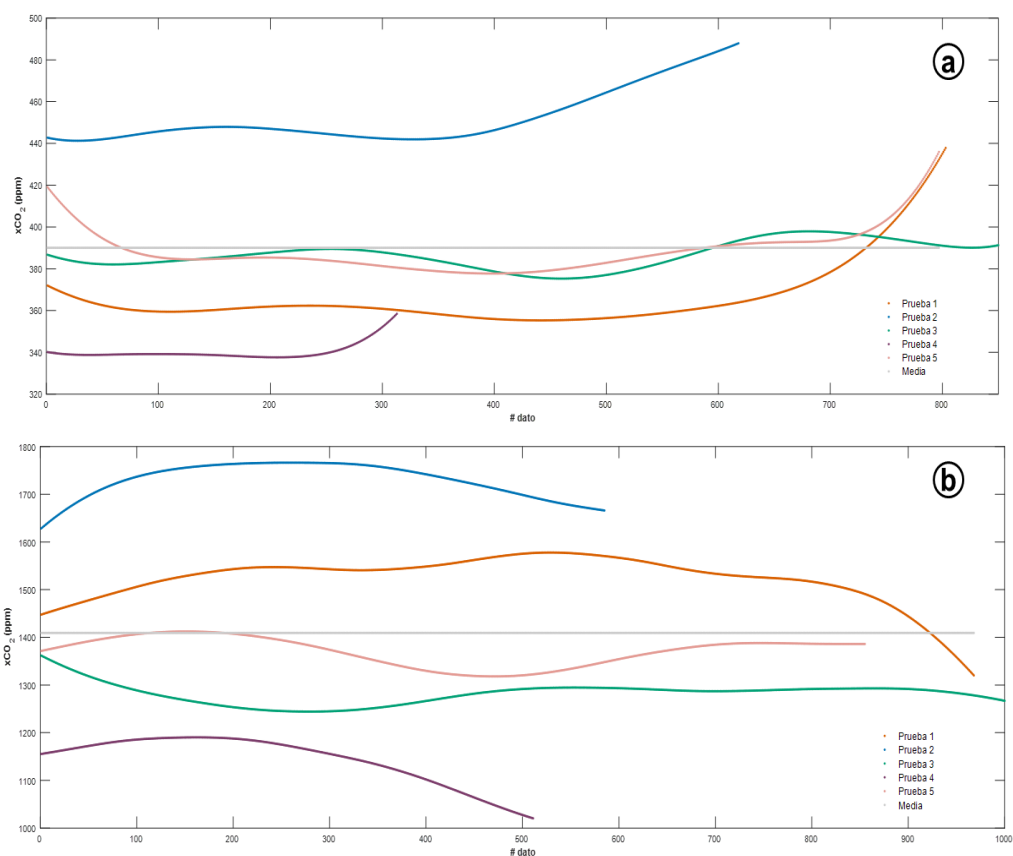
Después de aplicar la media móvil, los datos obtenidos durante las pruebas del gas con cero CO<sub>2</sub> presentaron medias de  $365.4 \pm 12.7$  ppm,  $452.2 \pm 12.9$  ppm,  $386.7 \pm 6.3$  ppm,  $340.4 \pm 4.1$  ppm y  $388.9 \pm 10.5$  ppm, respectivamente. Por su parte, las pruebas con el gas subestándar fueron de  $1522.5 \pm 49.6$  ppm,  $1729.7 \pm 35.7$  ppm,  $1281.7 \pm 21.9$  ppm,

1143.3  $\pm$  50.0 ppm y 1371.1  $\pm$  29.8 ppm, respectivamente (Figura 23). Considerando el control de calidad de las mediciones realizadas, los resultados de la prueba 2 no fueron utilizados para las curvas de calibración ni su validación.

**Tabla VI.** Estadística descriptiva obtenida de las pruebas con gases durante el experimento con agua de mar. Al igual que en el experimento con el CO<sub>2</sub> cuantificado en aire, se observa un *offset* en las mediciones del N<sub>2</sub> (valor esperado = 0 ppm) y subestándar (valor esperado = 475 ppm). DE = Desviación estándar; EE = Error estándar.

Gas	# Prueba	Media (ppm)	DE (ppm)	EE (ppm)	Min	Max	# Obs.
N <sub>2</sub>	1	365.4	12.7	0.4	355.3	416.1	803
	2	386.7	6.3	0.2	375.3	397.9	856
	3	340.4	4.1	0.2	337.6	358.5	313
	4	388.9	10.5	0.4	377.7	435.9	797
Subestándar	1	1522.5	49.6	1.6	1320.2	1577.9	968
	2	1281.7	21.9	0.7	1244.3	1361.7	1005
	3	1143.3	50.0	2.2	1020.8	1190.3	511
	4	1371.1	29.8	1.0	1318.1	1412.3	874

Posteriormente, los datos crudos del sensor JX fueron recalibrados mediante una regresión lineal (*i.e.*, calibración global) calculada utilizando dos de las cinco mediciones de gases realizadas durante el experimento (n = 4; Figura 24).



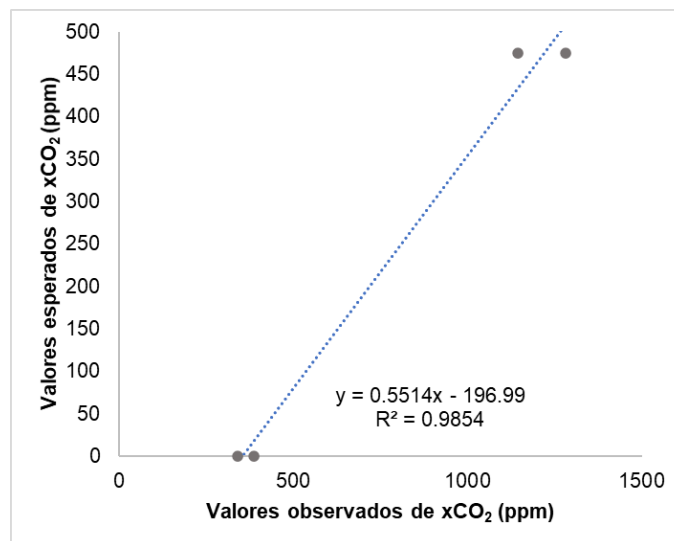
**Figura 23.** Series de tiempo de pruebas de gases durante el experimento con CO<sub>2</sub> marino. Se muestran datos filtrados de cinco eventos de medición durante el experimento (líneas de colores), así como el promedio de las series de tiempo (línea gris). Tanto en las mediciones del N<sub>2</sub> (a; valor esperado = 0 ppm) como del subestándar (b; valor esperado = 475 ppm) se observa un *offset*.

En este caso, se compararon 4 datos de valores medidos (Tabla VI) contra 4 valores esperados (valor esperado de N<sub>2</sub> = 0 ppm; valor esperado de subestándar = 475 ppm), con lo cual se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.5514x - 196.99 \quad (p < 0.05, n = 4) \quad \text{(Ec. 6)}$$

En donde  $x$  es el dato crudo medido con el sensor JX. La regresión presentó un coeficiente de correlación ( $r$ ) de 0.99, un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.98, y

valores  $p < 0.05$  para el intercepto, pendiente y modelo de regresión, por lo cual se consideró estadísticamente significativa.



**Figura 24.** Regresión lineal calculada (curva de calibración) con los datos de gases (N<sub>2</sub> y subestándar; círculos grises) medidos con el sensor JX en CO<sub>2</sub> acuoso. Se muestran la ecuación y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) del modelo propuesto (línea punteada). Se observa el *offset* de los datos crudos.

Finalmente, después de la calibración, los datos de xCO<sub>2</sub> presentaron una media de  $256.6 \pm 29.7$  ppm ( $n = 110522$ ) y un error estándar de 0.0002, con valores que fluctuaron entre 147.0 y 365.9 ppm.

## 5. Discusión

Dado que el objetivo de este trabajo es evaluar la eficacia de un sensor de xCO<sub>2</sub> y valorar qué tan útil resultaría para utilizarse en el entorno marino, fue sumamente importante verificar la capacidad de respuesta del sensor JX en condiciones de laboratorio,

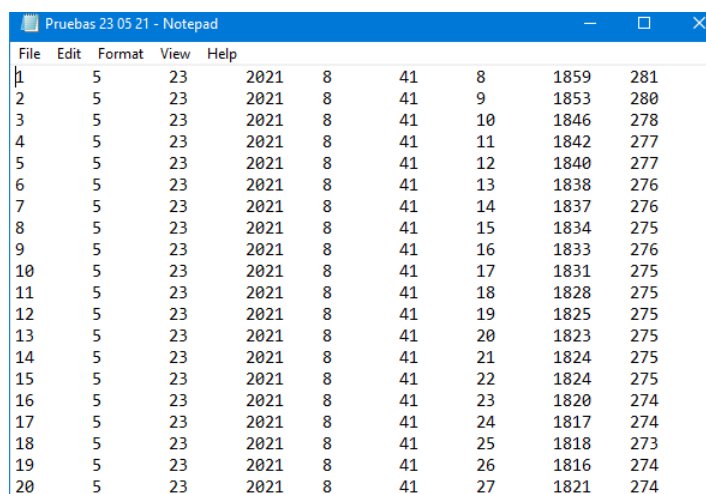
así como la electrónica indispensable para obtener datos de manera eficiente y otros posibles aditamentos necesarios (p. ej., *housing* con temperatura controlada, sensores de variables atmosféricas, etc.). Para esto fue necesario efectuar rigurosamente distintas pruebas en entornos de laboratorio controlados. Con esta evaluación, se logró demostrar el rendimiento y la viabilidad de este instrumento y además se identificaron las limitaciones del sistema. A continuación, se abordarán algunos de los temas más relevantes encontrados durante la planeación, el desarrollo del sistema y los muestreos realizados.

### ***5.1 Uso de salida análoga del sensor de $xCO_2$***

La señal del sensor JX fue leída por Arduino mediante el protocolo UART (ver sección 3.3.2 de Métodos), sin embargo, también es posible obtener una señal de salida de voltaje (mV) que es proporcional a la concentración media de  $CO_2$  (Figura 25). Este voltaje de salida es obtenido directamente del voltaje de alimentación del sensor mediante la Modulación por Ancho de Pulsos (PWM) usando las salidas análogas disponibles. Desafortunadamente, en el manual del fabricante no se muestra el algoritmo usado para la conversión de voltaje a unidades de ppm, ni tampoco la compensación por efecto de temperatura, proceso que sí se menciona como parte del procesado interno del sensor (Anexo 2).

Durante un experimento en laboratorio se comparó esta salida de datos análoga (mV) con la salida del  $CO_2$  convencional (ppm) desplegada al mismo tiempo para identificar si alguna de las dos salidas presentaba alguna ventaja. En teoría, el voltaje y el  $CO_2$  medido por el sensor tienen una relación lineal. Se utilizó el IDE de Arduino para

obtener el voltaje de salida del sensor y posteriormente se calculó la concentración de CO<sub>2</sub> mediante una ecuación. A pesar de que los resultados obtenidos con este método tenían la relación lineal esperada con la salida convencional del sensor, su resolución no era suficiente para detectar cambios pequeños en la concentración de CO<sub>2</sub>. Debido a esto, y considerando que el primer objetivo del trabajo era caracterizar el funcionamiento del sensor, se decidió que la salida de voltaje del sensor no era fiable como salida de datos de xCO<sub>2</sub>, por lo cual no se recomienda utilizar esta salida análoga de datos para futuras aplicaciones con propósitos similares.



ID	Month	Day	Year	Hour	Minute	Second	CO <sub>2</sub> (Sensor)	CO <sub>2</sub> (Calculated)
1	5	23	2021	8	41	8	1859	281
2	5	23	2021	8	41	9	1853	280
3	5	23	2021	8	41	10	1846	278
4	5	23	2021	8	41	11	1842	277
5	5	23	2021	8	41	12	1840	277
6	5	23	2021	8	41	13	1838	276
7	5	23	2021	8	41	14	1837	276
8	5	23	2021	8	41	15	1834	275
9	5	23	2021	8	41	16	1833	276
10	5	23	2021	8	41	17	1831	275
11	5	23	2021	8	41	18	1828	275
12	5	23	2021	8	41	19	1825	275
13	5	23	2021	8	41	20	1823	275
14	5	23	2021	8	41	21	1824	275
15	5	23	2021	8	41	22	1824	275
16	5	23	2021	8	41	23	1820	274
17	5	23	2021	8	41	24	1817	274
18	5	23	2021	8	41	25	1818	273
19	5	23	2021	8	41	26	1816	274
20	5	23	2021	8	41	27	1821	274

**Figura 25.** Ejemplo de archivo de texto obtenido después de cada muestreo. De izquierda a derecha las columnas representan: (1) Número asignado a cada dato como control de calidad, (2-7) Mes, día, año, hora, minuto y segundo de muestreo, (8) Concentración de CO<sub>2</sub> cuantificada por el sensor y (9) Concentración de CO<sub>2</sub> calculada a partir del voltaje de salida del sensor.

## 5.2 Sensores de xCO<sub>2</sub> de bajo costo: Balance entre precisión y costo

A pesar de que no han sido muchas las ocasiones en que se utilizan sensores NDIR de bajo costo para fines oceanográficos, sí existen estudios comparables con este trabajo, en los cuales se desarrollan prototipos de sistemas de medición que integran sensores y plataformas electrónicas para adquisición de datos. Un ejemplo de esto es el trabajo de

Hill (2018), cuyo objetivo fue desarrollar un sensor de bajo costo y fácil de usar que midiera con eficacia y precisión la  $p\text{CO}_2$  marina. En su investigación, Hill trabajó con el sensor COZIR-AH-1, un sensor NDIR elaborado por la empresa *Gas Sensing Solutions*, el cual, además de cuantificar el  $\text{CO}_2$  en ppm, cuenta con mediciones opcionales de temperatura y humedad relativa y ofrece una precisión de hasta  $\pm 50$  ppm, precisión similar a la reportada por el sensor JX. En un experimento utilizando tres gases con diferente concentración de  $\text{CO}_2$ , en dicho estudio se encontró que el sensor no detectaba la jerarquía correcta de los gases, observando mediciones con diferencias de entre 130 y 500 ppm de la concentración esperada. Sin embargo, considerando el propósito de esos experimentos, se concluyó que el sensor era lo suficientemente sensible como para continuar con la experimentación.

Posteriormente, en ese mismo estudio, en un experimento de 50 h continuas con un gas con una concentración de  $\text{CO}_2$  de 1000 ppm se reportó una media general de  $948 \pm 35$  ppm con valores entre 810 y 1010 ppm. También reportó la presencia de deriva y se aplicaron métodos de procesamiento de datos cuando fue necesario. Los métodos de procesamiento iniciales propuestos por Hill (2018) son similares a los de este trabajo, con eliminación del ruido de fondo mediante medias móviles y una calibración de dos puntos con gases de concentraciones de  $\text{CO}_2$  conocidas. Finalmente, realizó un último control de calidad con un muestreo discreto de agua de mar, así como la medición de dos variables del sistema del  $\text{CO}_2$  y el cálculo de la  $p\text{CO}_2$ . Sus resultados en laboratorio resultaron similares a los obtenidos en este trabajo, con precisión debajo del límite reportado por los fabricantes del sensor ( $\pm 50$  ppm).

La tabla VII resume las especificaciones técnicas de tres sensores distintos: el utilizado en este estudio (JX-CO2-102), el usado por Hill (COZIR-AH-1; 2018) y uno diseñado específicamente para mediciones de xCO<sub>2</sub> en agua de mar (LI-840-A).

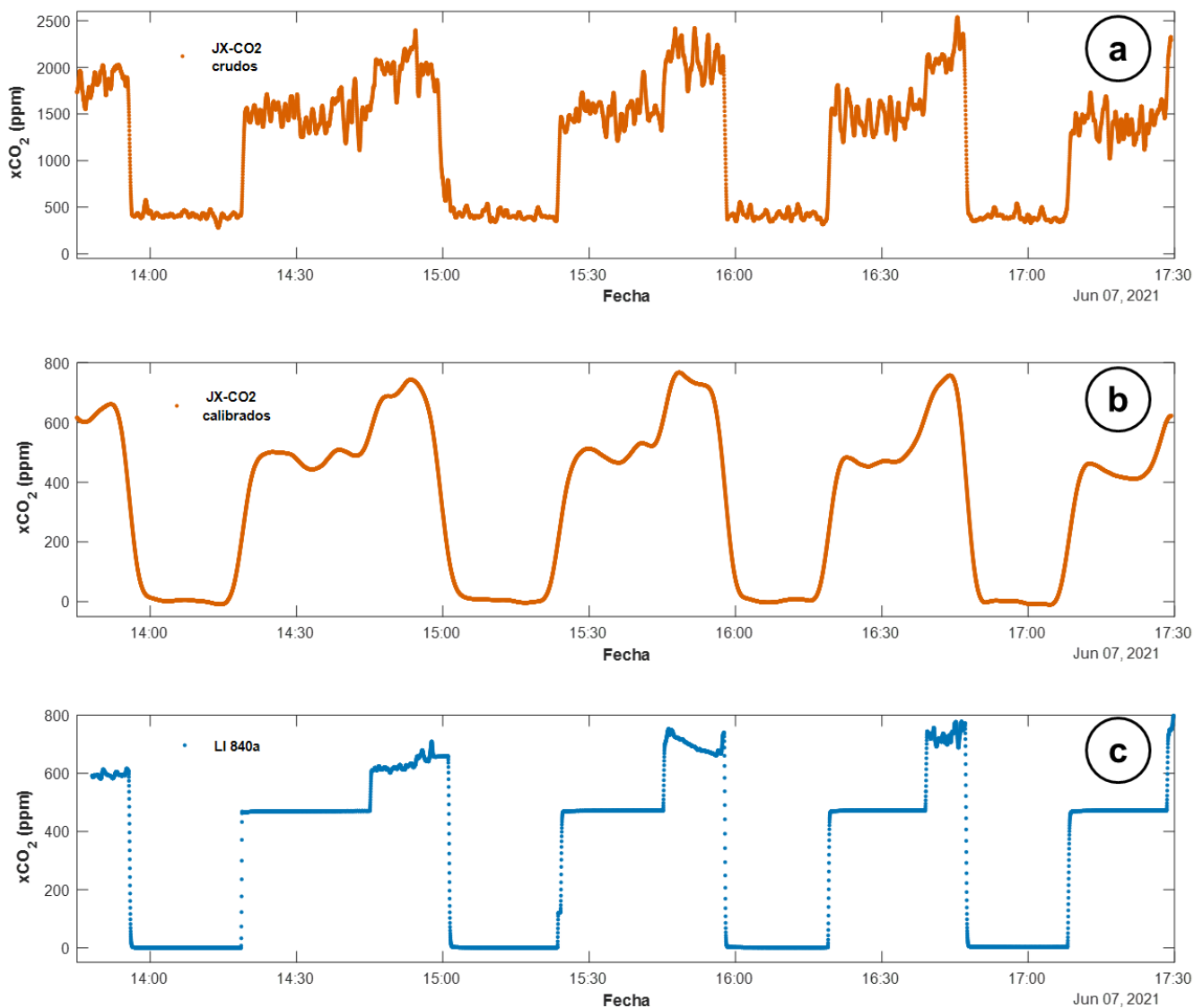
**Tabla VII.** Especificaciones técnicas de tres sensores de xCO<sub>2</sub> distintos: (a) JX-CO2, utilizado durante este proyecto; (b) COZIR-AH-1, usado en un estudio similar (Hill, 2018); y (c) LI-840A de LI-COR Biosciences, un sensor comercial de alta precisión.

Especificaciones técnicas			
	<i>JX-CO2</i>	<i>COZIR-AH-1</i>	<i>LI-840A</i>
Precisión	50 ppm ± 5%	50 ppm ± 3%	< 1.5 %
Intervalo de medición	0 - 5000 ppm	0 - 5000 ppm	0 - 20000 ppm
Voltaje de operación	5 V	3.3 V	12-30 V
Tiempo de respuesta	< 30 segundos	30 segundos - 3 minutos	10 - 20 minutos
Consumo durante medición	< 60 mA	33 mA	0.3 A (1.2 A durante acondicionamiento)
Dimensiones	58x30x14 mm	47x47x17.5 mm	220x150x80 mm

Durante el experimento en condiciones de laboratorio, Hill (2018) reportó un error de  $\pm 1.07\%$  al comparar las concentraciones de pCO<sub>2</sub> del sensor con las concentraciones de pCO<sub>2</sub> obtenidas con el software CO2SYS. Sin embargo, durante un experimento en campo el error ascendió hasta  $\pm 13.0\%$ .

Para este trabajo, el error fue calculado tomando como referencia las concentraciones de los gases subestándar y comparándolos con los datos del muestreo de gases post-calibración ( $\Delta$  (error) =  $|valor\ observado - valor\ esperado|$ ; n= 4), obteniendo un error de  $\pm 20.9$  ppm (8.5%) para el experimento en aire. En el experimento de medición de agua de mar, se obtuvo un error de  $\pm 68.3$  ppm (22.3%; n=4). La figura 26 muestra la

tendencia de los datos durante la prueba del 7 de junio del 2021 (experimento de  $x\text{CO}_2$  en aire) que, en general, es bastante similar a la tendencia detectada por el sensor LI-840A.



**Figura 26.** Tendencia de datos de la  $x\text{CO}_2$  durante las mediciones simultáneas del sensor JX (a y b) y el sensor LI-840A. Se observa el mismo patrón en los datos, lo que implica que el sensor JX es eficiente identificando la variabilidad de la concentración de  $\text{CO}_2$ .

De acuerdo con lo reportado por la Red Mundial de Observación de la Acidificación de los Océanos (*GOA-ON*, por sus siglas en inglés), los datos de algunas variables oceanográficas relevantes (*i.e.*, temperatura, salinidad, variables del sistema del

CO<sub>2</sub>) se pueden dividir según su precisión en: *weather*, que requiere una incertidumbre estándar relativa del 10%, y *climate* la cual exige una incertidumbre estándar relativa del 1%. En términos de pCO<sub>2</sub>, en la categoría *weather* se encuentran los datos con una incertidumbre relativa de aproximadamente el 2.5%, la cual se considera una precisión alcanzable con los mejores sensores autónomos. Esta categoría es utilizada para identificar cambios a corto plazo en la dinámica del carbono. Por otra parte, para la categoría *climate*, los datos de pCO<sub>2</sub> deberán encontrarse a una incertidumbre relativa del 0.5%. Normalmente esta precisión es necesaria para la detección de cambios de la química del carbono en escalas de tiempo multidecadales, y en la actualidad sólo es posible para un número muy limitado de laboratorios, y no suele alcanzarse para todos los parámetros, ni siquiera con los mejores sensores autónomos (GOA-ON, 2015).

En el caso del sensor JX, de acuerdo con lo obtenido en este trabajo no es recomendable su uso para realizar mediciones de xCO<sub>2</sub> orientadas a estudiar procesos de variación del tipo *climate*, sin embargo, podría evaluarse su uso en estudios orientados a la categoría *weather* y aplicarse a experimentos de fotosíntesis o respiración de organismos (Hwan Lim *et al.*, 2020; Watson *et al.*, 2017).

Algo favorable del sensor JX fue la alta repetibilidad en la medición de gases, obteniendo desviaciones estándar similares en experimentos aislados (aire atmosférico de laboratorio: experimento 1; agua de mar: experimento 2; Tabla VIII).

**Tabla VIII.** Media y desviación estándar (DE) del nitrógeno (N<sub>2</sub>) y gas subestándar medidos durante las pruebas de gases.

Gas	Experimento	Media (ppm)	DE (ppm)
N <sub>2</sub>	1	410.3	10.0
	2	364.9	9.1
Subestándar	1	1470.5	40.9
	2	1329.7	37.8

### 5.3 Variabilidad de flujos de bombas de aire: LI-840A y JX

El flujo recomendado para los gases estándar es de 50-60 mL/min (Pierrot y Steinhoff, 2019). Estos autores mencionan que el flujo debería ser mayor si los tanques de gas se almacenan más lejos del instrumento, como sucedió durante este proyecto, donde se manejó un flujo de aire de aproximadamente 160 mL/min. Normalmente, los estándares están contenidos en tanques presurizados y es necesario añadir un regulador para reducir la presión de hasta 150 bar a aproximadamente 1.0 bar ( $\approx 15$  psi; Pierrot *et al.*, 2009).

Debido a que en el prototipo de sistema de medición se utilizó una microbomba de aire comercial, y considerando que el fabricante ofrece poca información sobre la variabilidad del flujo, se realizó una prueba comparando la microbomba comercial con una microbomba especializada para mediciones de gases (TCS usada por el prototipo de MBARI). Los resultados indicaron que ambas bombas, tanto aquella fabricada para un control fino de flujo como una microbomba comercial (Anexo 3), presentan una alta variabilidad, y que los flujos promedio en distintos momentos pueden alcanzar hasta 30% de variación. Con respecto a las implicaciones de esta variabilidad en los flujos, ralentizar (aumentar) el flujo implicaría disminuir (aumentar) la velocidad del paso del CO<sub>2</sub> gas por

la celda de medición, aumentando (disminuyendo) su tiempo de exposición al IR, y dando lugar a una potencial sobre(sub)-estimación en la cuantificación.

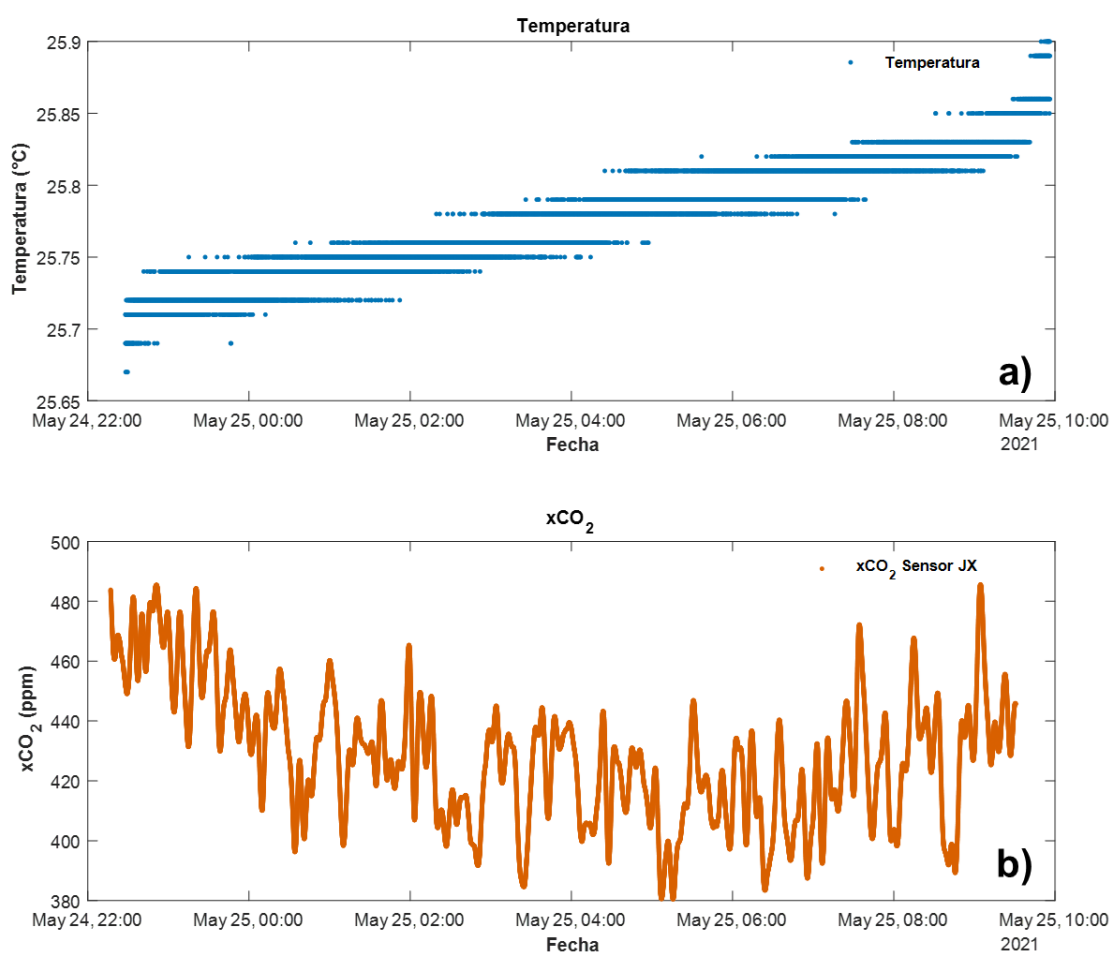
Sobre el control de la microbomba usada para este proyecto, se recomienda evitar el uso de controles manuales (*dimmers*), ya que presentan inestabilidad y poca repetibilidad; además, cuando el voltaje disminuye lo suficiente, es probable que se apague. En cambio, se recomienda utilizar un controlador electrónico de flujo (p. ej., el modelo SFM3000-200C, *Sensirion*, USA), el cual ha sido diseñado para controlar la precisión del flujo y, en teoría, debería mejorar también la calidad de los datos de  $x\text{CO}_2$ .

#### ***5.4 Dependencia del sensor JX con la temperatura del microambiente***

La temperatura influye en casi todos los parámetros marinos. Hablando específicamente de gases, en general, la solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura (Litt *et al.*, 2010). Entonces, a medida que la temperatura aumenta o disminuye, la concentración de iones también se cambiará. La  $p\text{CO}_2$ , por su parte, es una variable integradora que depende de una amplia gama de procesos físicos y biogeoquímicos, incluyendo el cambio de temperatura tanto del ecosistema marino como del sistema de medición (Hardman-Mountford *et al.*, 2008). En general, la sensibilidad cruzada de la temperatura suele ser un problema para todos los sensores con respecto al análisis de  $\text{CO}_2$  *in situ* y, por lo tanto, se recomienda realizar mediciones de temperatura junto con las mediciones de  $\text{CO}_2$  (Clarke *et al.*, 2017).

De acuerdo con Pierrot y colaboradores (2009), en sensores como el LI-840A la respuesta del analizador es sensible a los cambios de temperatura del entorno en el que se realiza la medición. Considerando al sensor JX como un analizador NDIR cuyo principio

es igual al LI-840A, se realizaron mediciones de la temperatura interna de *housing* que contiene al sensor durante la fase estable 2 del experimento de  $x\text{CO}_2$  en aire (Figura 27) y el experimento con agua de mar, con el objetivo de confirmar o descartar la relación de la temperatura con la concentración de  $\text{CO}_2$  de la muestra. Durante ambos experimentos ( $x\text{CO}_2$  en aire y agua de mar) se encontró que, a pesar de que se presenta una ligera concordancia entre ambas variables, no fue significativa.



**Figura 27.** Temperatura (a) y  $x\text{CO}_2$  (b) dentro del *housing* durante la fase estable 2 del experimento de medición de  $\text{CO}_2$  en aire.

### 5.5 Comparación de precisión y exactitud de valores pre y post-calibración

Con el objetivo de evaluar la calidad de los datos del sensor JX y su posible aplicación para fines oceanográficos, se evaluaron distintos métodos para verificar su capacidad de respuesta (*i.e.* precisión y exactitud). Los métodos de procesamiento efectuados fueron: (a) eliminación del ruido de fondo mediante medias móviles (pre-calibración) y (b) una calibración de dos puntos con gases de concentraciones de CO<sub>2</sub> conocidas.

Con el primer análisis (pre-calibración) se logró filtrar gran parte del ruido de fondo del muestreo, lo que incrementó la precisión (Tabla IX). El segundo análisis (post-calibración), mejoró notablemente tanto la precisión como la exactitud de los datos. Por lo tanto, puede considerarse al sensor JX como una opción viable y certera para la medición de CO<sub>2</sub> en aire.

**Tabla IX.** Media y desviación estándar (DE) de los datos de las dos fases estables antes y después de la calibración por gases. Los datos de precalibración ya fueron filtrados mediante una media móvil de 3 minutos.

Datos	Media (ppm)		DE (ppm)	
	PRE	POST	PRE	POST
Fase estable 1	1487.0	481.2	28.4	12.7
Fase estable 2	1375.1	431.3	50.5	22.5

### ***5.6 ¿Para cuáles procesos o sitios de estudio se recomienda el uso del sensor JX?***

Dado que los requisitos de precisión y exactitud de la *GOA-ON* no fueron alcanzados al cierre de este trabajo, no es posible recomendar el uso de este sensor para fines meramente oceanográficos. Sin embargo, puede resultar realmente útil en sistemas acuícolas.

Existen diversas fuentes de CO<sub>2</sub> en los sistemas de acuicultura de recirculación, como la respiración de los peces cuando la densidad de población es alta, los biofiltros (comunidades bacterianas) y los cambios de temperatura, los cuales pueden provocar cambios en la solubilidad y/o conducir a niveles elevados de niveles de CO<sub>2</sub>. A pesar de que muchas especies de peces son capaces de tolerar niveles de dióxido de carbono disuelto por debajo de 10 mg/L (~6000  $\mu$ atm pCO<sub>2</sub>), el aumento de este elemento en el agua puede tener consecuencias graves a corto y largo plazo (Lonthair *et al.*, 2017).

A medida que el CO<sub>2</sub> aumenta en el agua, reduce la velocidad a la que el CO<sub>2</sub> del propio metabolismo de los peces puede ser liberado a través de las branquias, haciendo que el CO<sub>2</sub> en la sangre aumente y a su vez se produce un descenso del pH sanguíneo (acidosis; Goss *et al.*, 1992; Ruales y Torres, 2010). Esto conduce a una reducción de la capacidad de transporte de oxígeno de la hemoglobina (hipercapnia; Ingerman *et al.*, 2002; Tabares *et al.*, 2005). A corto plazo, la fisiología de los peces puede contrarrestar los efectos y se producen pocos daños, pero a largo plazo estas exposiciones pueden afectar severamente la salud de los peces. En muchas ocasiones, los altos niveles de CO<sub>2</sub> disuelto se han asociado a la formación de depósitos en los riñones de los salmónidos (nefrocalcinosis; Roberts, 1989; Peters-Muza, 2000), lo que los lleva a presentar

ralentización en el crecimiento, reducción de la eficiencia en la conversión alimenticia, y susceptibilidad a patógenos.

Para cuantificar el  $\text{CO}_2$  gas en sistemas acuícolas comúnmente se realiza la recolecta de muestras discretas de agua para determinar dos de las cuatro variables del sistema del  $\text{CO}_2$ , para posteriormente calcular la  $\text{pCO}_2$  (Bhattacharyya *et al.*, 2019; Faria *et al.*, 2017; Lonthair *et al.*, 2017). Algo interesante sería proponer sensores de costo relativamente bajo como el JX, y aplicarlos a sistemas de cultivo. Esto podría incluso reducir costos de manejo de laboratorio y reactivos.

### ***5.7 Balance de costos totales: ¿vale la pena ahorrar?***

Hablando de las mediciones de  $\text{pCO}_2$ , los instrumentos convencionales comercializados para fines oceanográficos pueden alcanzar costos de hasta cuarenta mil dólares (Tabla X; Ge *et al.*, 2014; Hill, 2018), convirtiéndolos en algo prácticamente inviable para la mayoría de los laboratorios. Además de su elevado costo, en ocasiones el tamaño de las unidades impide que sean desplegado en plataformas más pequeñas, como como embarcaciones menores. Por lo tanto, actualmente existe una necesidad urgente de sistemas de detección de  $\text{pCO}_2$  de bajo costo, y que además sean de tamaño reducido para la vigilancia y monitoreo de los océanos, especialmente en la zona costera, en donde concurren múltiples procesos biológicos (como los mencionados en la sección 5.6) y una alta variabilidad en el sistema del  $\text{CO}_2$  (entre ellos, cambios amplios/abruptos de la  $\text{pCO}_2$ ), asociados con procesos físico, químicos y/o biológicos (Atamanchuk *et al.*, 2014; Chu *et al.*, 2020).

**Tabla X.** Sistemas autónomos de medición de CO<sub>2</sub> mediante infrarrojo (IR) actualmente disponibles comercialmente. Se muestran también las dimensiones, peso, precio y plataforma de uso. Los tamaños, pesos y precios son estimados. Suelen variar algunas características en función del objetivo de uso, la fuente de alimentación y los accesorios.

Compañía	Modelo	Principio de medición	Dimensiones (mm)	Peso (kg)	Precio (dólares)	Plataforma
PMEL/MBARI	-	IR	80 X 20	20	40 K	Anclaje
Pro OCEANUS	CO <sub>2</sub> -Pro™	IR	330 X 190	10	12 K	Barco y/o anclaje
LI-COR Biosciences	840a	IR	220 X 150 X 80	1	5 K	Barco
General Oceanics	8050* Li7000	IR	102 X 102 X 318	50	92 K	Barco

Ge y colaboradores (2014) desarrollaron un sistema de medición de pCO<sub>2</sub> utilizando un sensor óptico no invasivo de bajo costo que normalmente es aplicado en biorreactores utilizados para aplicaciones biotecnológicas y farmacéuticas (Tabla XI; < 1,000 dólares). Para lograr que el sistema fuera económicamente accesible, los autores redujeron significativamente el costo de la óptica y electrónica utilizadas para ensamblar el detector de fluorescencia. No obstante, el estudio consiguió una buena sensibilidad y estabilidad, reportando una alcanzar una resolución media de 1.7  $\mu$ atm.

**Tabla XI.** Sistemas de medición de CO<sub>2</sub> de bajo costo con aplicación oceanográfica realizados en los diez últimos años.

Estudio	Modelo	Principio de medición	Dimensiones (mm)	Peso (kg)	Precio (dólares)	Plataforma
Ge X <i>et al.</i> (2014)	Fabricado	Óptico	222 X 152 X 76	N/D	1000	Anclaje
Hill (2018)	COZIR AH1	IR	40 X 40 X 11	0.06	335	Anclaje
Este trabajo	JXCO2	IR	58 X 30 X 14	N/D	192	Barco/Anclaje

En el caso de Hill (2018), el sistema con el sensor COZIR-AH-1 finalizó con un costo menor a los 280 euros (aproximadamente 335 dólares; Tabla XI) y con un porcentaje de error de sólo  $\pm 1.07\%$ , error obtenido al contrastar con valores de muestras de agua de mar ( $p\text{CO}_2$  calculada).

En este proyecto, el desarrollo de un sistema de medición de  $x\text{CO}_2$ , temperatura y humedad relativa tuvo un costo total de 192.2 dólares (Tabla XII). A pesar de que no se realizaron mediciones en agua de mar, los experimentos de laboratorio proveen una visión general del funcionamiento individual del sensor y demuestran que son muchas las posibilidades de aplicación.

**Tabla XII.** Componentes utilizados para el desarrollo de este proyecto y su costo (dólares).

Componente	Propósito	Costo unitario	Cantidad	Costo total
Arduino UNO	Controlar sensores	30	1	30
Arduino NANO	Controlar sensores	20	1	20
RTC DS3231	Registro de datos	13	2	26
Lector microSD	Registro de datos	1.6	2	3.2
Tarjeta microSD	Registro de datos	7.5	2	15
Sensor HDC1080	Medir temperatura y humedad relativa	8	2	16
Microbomba de aire	Flujo de aire atmosférico	9	1	9
LCD 20X4	Observar datos	8	1	8
Sensor JX	Medir $x\text{CO}_2$	65	1	65
<b>TOTAL</b>				<b>192.2</b>

## 6. Conclusiones

En general, el sensor JX fue capaz de reconocer y registrar con precisión las variaciones de  $p\text{CO}_2$ , y además, el acoplamiento con microprocesadores comerciales permitió almacenar los datos de forma autónoma.

El desempeño del JX se consideró aceptable para estudios del tipo *weather*, debido a su alta repetibilidad en la medición de los gases de referencia, mostrando una precisión adecuada para aplicaciones en sistemas acuícolas.

Se identificó el porcentaje de error del sensor, obteniendo en promedio un 8.5 % en experimentos con gases, el cual equivale a  $\pm 20.9$  ppm. Para sistemas con agua de mar (usando un sistema de bombas y equilibrador de gases), el error presentado aumentó a 22.3 %, equivalente a 68.3 ppm.

Debido a su tamaño reducido, costo accesible y la facilidad para conseguir sus aditamentos, se considera que este sensor es asequible y podría ser aplicado en múltiples campos dentro y fuera de la oceanografía.

Se identificaron los posibles problemas que provocan interferencias con las mediciones (p. ej., flujo del aire introducido al sensor), los cuales podrían detectarse como deriva y/o ruido de fondo. Para reducir esta variabilidad de alta frecuencia se recomienda la aplicación de medias móviles como parte del procesamiento de los datos, previo a la calibración con gases estándar.

Además, para experimentos de caracterización del sensor, es preferible evitar el uso de la salida de voltaje del sensor (análoga), debido a que la resolución obtenida no se considera suficiente para detectar cambios reducidos en la concentración de  $\text{CO}_2$ .

Para su aplicación tanto en ambientes controlados como en campo, se recomienda ampliamente utilizar gases con concentración conocida para realizar calibraciones post-muestreo.

Finalmente, se recomienda utilizar el sensor en ambientes donde el CO<sub>2</sub> no exceda el intervalo de medición propuesto por el fabricante (5000 ppm).

### 7. Literatura citada

- Arruda R., Atamanchuk D., Cronin M., Steinhoff T., and Wallace D.W.R. (2020). At-sea intercomparison of three underway pCO<sub>2</sub> systems. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 18: 63–76.
- Atamanchuk D., Tengberg A., Thomas P.J., Hovdenes J., Apostolidis A., Huber C., and Hall P.O. (2014). Performance of a lifetime-based optode for measuring partial pressure of carbon dioxide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 12: 63–73.
- Bhattacharyya S., Chanda A., Hazra S., Das S., and Choudhury S.B. (2020). Effect of nutrient alteration on pCO<sub>2</sub>(water) and chlorophyll-a dynamics in a tropical aquaculture pond situated within a Ramsar site: a microcosm approach. *Environmental science and pollution research international*, 27(4): 4353–4364.
- Byrne R.H. (2014). Measuring Ocean Acidification: New Technology for a New Era of Ocean Chemistry. *Environmental Science & Technology*, 48 (10): 5352-5360.
- Clarke, J. S., Achterberg, E. P., Connelly, D. P., Schuster, U., & Mowlem, M. (2017). Developments in marine pCO<sub>2</sub> measurement technology; towards sustained in situ observations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 88: 53-61.
- Clayton T.D. and Byrne R.H. (1993). Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen results. *Deep-Sea Research*, 40(10):2115–2129.

- Chu, S.N., Sutton A.J., Alin S.R., Lawrence-Slavas N., Atamanchuk D., Mickett J.B., Newton J.A., Meinig C., Stalin S. and Tengberg A. (2020). Field evaluation of a low-powered, profiling pCO<sub>2</sub> system in coastal Washington. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 18(6): 280–296.
- Cryer J.D. y Chan K.S. 2008. Time series analysis with applications in R. 2nd edition. Springer, Berlin.
- David-Ruales C.A. y Vásquez-Torres, W. (2010). Transporte iónico en el epitelio branquial de peces de agua dulce. *Revista Lasallista de Investigación*, 7(1): 85-99.
- Debbagh M. (2019). Development of a Low-Cost Wireless Sensor Network for Passive in situ Measurement of Soil Greenhouse Gas Emissions. McGill University. Tesis de maestría, Canada. 97 pp.
- Dickson A.G., Afghan J.D., and Anderson G.C. (2003). Reference materials for oceanic CO<sub>2</sub> analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*, 80: 185-197.
- Dickson A.G., Sabine C.L., and Christian J. R. (2007). Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements. North Pacific Marine Science Organization.
- Dinh T.V, Choi I.Y., Son Y.S., and Kim J.C. 2016. A review on non-dispersive infrared gas sensors: Improvement of sensor detection limit and interference correction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231: 529-538.
- Faria A.M., Soraia F., Lopes A.F., Oliveira A.P., Gonçalves E.J. and Ribeiro L. (2017). Effects of high pCO<sub>2</sub> on early life development of pelagic spawning marine fish. *Marine and Freshwater Research*, 68: 2106-2114.

- Fietzek P., Fiedler B., Steinhoff T. and Körtzinger A. (2013). In situ quality assessment of a novel underwater pCO<sub>2</sub> sensor based on membrane equilibration and NDIR spectrometry. *J. Atmos. Ocean. Technol.*,31: 181– 196.
- Ge X., Kostov Y., Henderson R., Selock N. and Rao G. (2014). A low-cost fluorescent sensor for pCO<sub>2</sub> measurements. *Chemosensors*, 2: 108–120.
- GOA-ON (Global Ocean Acidification Observing Network). (2019). “Global Ocean Acidification Observing Network (GOA-ON) Implementation Strategy, 2019.” [www.goa-on.org](http://www.goa-on.org)
- González-García J. 2011. Sistema de refrigeración de estado sólido para instrumentación científica. Tenerife, España: Universidad de La Laguna.
- Goss G.G., Laurent P. and Perry S.F. (1992). Gill morphology and acid-base regulation during hypercapnic acidosis in the brown bullhead, *Ictalurus nebulosus*. *Cell Tissue Research*, 268: 539-552.
- Goyet C., Beauverger C., Brunet C. y Poisson A. (1991). Distribution of carbon dioxide partial pressure in surface waters of the Southwest Indian Ocean. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 43: 1-11.
- Ingerman R.L., Holcomb M., Robinson M.L., Cloud J.G. (2002). Carbon dioxide and pH affect sperm motility of white sturgeon (*Acipenser transmontanus*). *J Exp. Biol.*, 205: 2885-2890.
- Hardman-Mountford N.J., Moore G., Bakker D., Watson A., Schuster U., Barciela R., Hines A., Moncoiffe G., Brown J., Dye S., Blackford J., Somerfield P., Holt J., Hydes D. and Aiken J. (2008). An operational monitoring system to provide indicators of CO<sub>2</sub>-related variables in the ocean. *ICES Journal of Marine Science*, 65: 1498 –1503.

- Hernández-Ayón J.M., Belli S. L. and Zirino A. (1999). pH, alkalinity, and total CO<sub>2</sub> in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Analytica Chimica Acta.*, 394:101-108.
- Hill K.S. (2018). *Development of a low-cost marine pCO<sub>2</sub> sensor to characterise the natural variability of coastal carbonate chemistry in the context of global change*. PhD thesis, University of Glasgow.
- Hoegh-Guldberg O., Cai R., Poloczanska E.S., Brewer P.G., Sundby S., Hilmi K., et al. The Ocean. In: Barros V.R., Field C.B., Dokken D.J., Mastrandrea M.D., Mach K.J., Bilir T.E., et al., editors. *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability Part B: Regional Aspects Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2014. p. 1655±731.
- Honisch B., Ridgwell A., Schmidt D.N., Thomas E., Gibbs S.J., Sluijs A., et al. (2012). The Geological Record of Ocean Acidification. *Science*. 335(6072):1058±63.
- IPCC. (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz B., Davidson O., de Coninck H. C., Loos M. and Meyer L.A. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- IPCC. (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 1535 pp.

- Jiang Z.-P., Hydes D.J., Hartman S.E., Hartman M.C., Campbell J.M., Johnson B.D., Schofield B., Turk D., Wallace D., Burt W.J., Thomas H., Cosca C., and Feely R. (2014). Application and assessment of a membrane-based pCO<sub>2</sub> sensor under field and laboratory conditions. *Limnol. Oceanogr. Method.*, 12: 264–280.
- Johnson K.M., Sieburth J.M., Williams P.J.L. and Brandstrom L. (1987). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: automation and calibration. *Marine Chemistry*, 21: 117–133.
- Laser D.J. y Santiago J.G. (2004). A review of micropumps. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14 (6): R35.
- Le Quéré C., Raupach M.R., and Canadell J.G. et al. (2009). Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature Geoscience*, 2: 831–6.
- Le Quéré C., Moriarty R., Andrew R.M., Peters G.P., Ciais P., Friedlingstein P., Jones S.D., Sitch S., Tans P., Arneeth A., Boden T.A., Bopp L., Bozec Y., Canadell J.G., Chini L.P., Chevallier F., Cosca C.E., Harris I., Hoppema M., Houghton R.A., House J.I., Jain A.K., Johannessen T., Kato E., Keeling R.F., Kitidis V., Klein Goldewijk K., Koven C., Landa C.S., Landschützer P., Lenton A., Lima I.D., Marland G., Mathis J.T., Metzl N., Nojiri Y., Olsen A., Ono T., Peng S., Peters W., Pfeil B., Poulter B., Raupach M.R., Regnier P., Rödenbeck C., Saito S., Salisbury J.E., Schuster U., Schwinger J., Séférian R., Segschneider J., Steinhilber T., Stocker B.D., Sutton A.J., Takahashi T., Tilbrook B., van der Werf G.R., Viovy N., Wang Y.P., Wanninkhof R., Wiltshire A. and Zeng N. (2015). Global carbon budget 2014, *Earth Syst. Sci. Data*, 7:47–85.
- Le Quéré C., Andrew R., Friedlingstein P., Sitch S., Pongratz J., Manning A. & Korsbakken J.I., Peters G., Canadell J., Jackson R., Boden T., Tans P., Andrews O., Arora V.,

- Bakker D., Barbero L., Becker M., Betts R., Bopp L. and Zhu D. (2018). Global Carbon Budget 2017. *Earth System Science Data*, 10: 405–448.
- Lewis E. y Wallace D.W.R. (1998). Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Lim M., Chung L., Juhee M., Hyun-Gwan L. and Kim, K. Y. (2020). Effect of elevated pCO<sub>2</sub> on thermal performance of *Chattonella marina* and *Chattonella ovata* (Raphidophyceae). *ALGAE*. 35. 375- 388.
- Litt E.J., Hardman-Mountford N.J., Blackford J.C., Mitchelson-Jacob G., Goodman A., Moore G.F., Cummings D.G., Butenschön M. (2010). Biological control of pCO<sub>2</sub> at station L4 in the Western English Channel over 3 years. *Journal of Plankton Research*, 32(5): 621–629.
- Lonthair J., Ern R. and Esbaugh A.J. (2017). The early life stages of an estuarine fish, the red drum (*Sciaenops ocellatus*), are tolerant to high pCO<sub>2</sub>. *ICES Journal of Marine Science*, 74: 1042–1050.
- Luthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K. and Stocker T.F. (2008). High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*, 453: 379–82.
- Macovei V.A., Voynova Y.G., Becker M., Triest J. and Petersen W. (2021). Long-term intercomparison of two pCO<sub>2</sub> instruments based on ship-of-opportunity measurements in a dynamic shelf sea environment. *Limnol Oceanogr Methods*, 19: 37-50.
- Millero F.J. (2006). *Chemical Oceanography*. Third edition. CRC Press. Boca Raton, Florida. 470 pp.

- Molugaram K., Shanker-Rao G. Chapter 12 - Analysis of Time Series. Editor(s): Kumar Molugaram, G. Shanker Rao, Statistical Techniques for Transportation Engineering, Butterworth-Heinemann, 2017, Pages 463-489.
- NOAA. (2021). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Recuperado de <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> el 27 de julio del 2021.
- Osiogun U. (2015). Seminar Paper on Serial Communication.
- Pereira E., Schuster U., Rérolle V., Brown P., Gkritzalis T., Downing B., Simpson K., Lønborg C., Carlin G., Aßmann S. and Spaulding R. (2017). Biogeochemical Parameters: pCO<sub>2</sub>. A user's guide for selected autonomous biogeochemical sensors. An outcome from the 1st IOCCP International Sensors Summer Course [Lorenzoni, L., M. Telszewski, H. Benway, A. P. Palacz (eds.)]. IOCCP Report No. 2/2017. 31-42 pp.
- Peters Muza C.A. (2000). Estudio epidemiológico de las lesiones renales de salmonídeos provenientes de centros de cultivo de la Xa. a la XIIa. Región de Chile, y su relación con la edad y las estaciones del año, periodo 1988-1998. Tesis (médico veterinario). Universidad Austral de Chile, 2000.
- Pierrot D., Neill C., Sullivan K., Castle R., Wanninkhof R., Luger H., Johannessen T., Olsen A., Feely R.A., and Cosca C.E. (2009). Recommendations for autonomous underway pCO<sub>2</sub> measuring systems and data-reduction routines. Deep-Sea Research, Part II, 56:512-522.
- Pierrot D. and Steinhoff T. (2019). Installation of autonomous underway pCO<sub>2</sub> instruments onboard ships of opportunity. NOAA Technical Report, OAR-AOML-50. 31 pp.
- Ridgwell A. y Schmidt D.N. (2010). Past constraints on the vulnerability of marine calcifiers to massive carbon dioxide release. Nature Geoscience, 3(3):196±200.

- Riebesell U., Fabry V.I., Hansson L. and Gattuso J.-P. (Eds). (2010). Guide for best practices in ocean acidification research and data reporting. Office for Official Publications of the European Union, Luxembourg.
- Roberts R.J. (1989). Fish Pathology. 2nd Edition. Ballière-Tindall. London, England.
- Rubio-Ramírez C., Martheyn-Lizarazo G. y Vera Duarte E. (2017). Termoelectricidad: uso de las celdas Peltier en el campo de la refrigeración y sus principales aplicaciones. *Revista Inventum*, 22: 10-17.
- Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N., Key R.M., Lee K., Bullister J.L., Wanninkhof R., Wong C.S., Wallace D.W.R., Tilbrook B., Millero F.J., Peng T.H., Kozyr A., Ono T., and Rios A. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305: 367–371.
- Schar D., Atkinson M., Johengen T., Pinchuk A., Purcell H., Robertson C., Smith G.J. and Tamburri M. (2009). Performance Demonstration Statement Contros HydroC/CO<sub>2</sub>. Solomons, MD, Alliance for Coastal Technologies, 26 pp.
- Shumway R.H. y Stoffer D.S. (2006). Time series analysis and its applications: With R examples. New York: Springer.
- Stocker T., Qin D., Plattner G., Tignor M., Allen S., Boschung J., Nauels A., Xia Y., Bex V. and Midgley P. (Eds.): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- Tabares C.J., Tarazona A.M., Olivera-Ángel M. 2005. Fisiología de la activación del espermatozoide en peces de agua dulce. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, 18(2): 149-161.

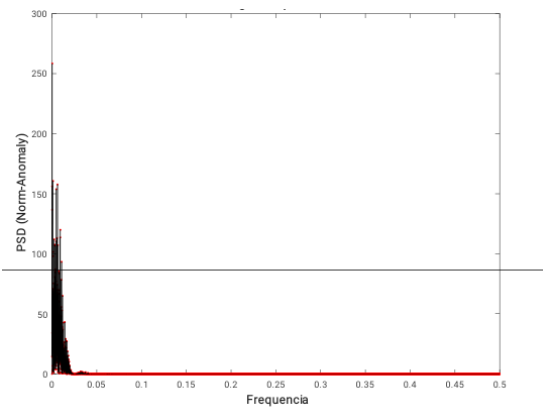
Takahashi T., Olafsson J., Goddard J., Chipman D. and Sutherland S. (1993). Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study. *Global Biogeochemical Cycles*, 7(4):843-878.

Watson S-A., Fabricius K.E, Munday P.L. (2017). Quantifying pCO<sub>2</sub> in biological ocean acidification experiments: A comparison of four methods. *PLoS ONE*, 12(9): e0185469.

Yan J., Lin Q., Poh S.-C., Yuhong I. and Zhan, L. (2020). Underway Measurement of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) in Estuarine Waters. *Journal of Marine Science and Engineering*.

## 8. Anexos

**ANEXO 1.** Periodograma con utilizado para identificar las señales dominantes en la serie de tiempo de  $x\text{CO}_2$ .



**ANEXO 2.** Características generales del sensor JX-CO2-102.

### Chapter 1 Product Profile

#### 1.1 Product Overview

JX-CO2-102 series is a sensor that uses non-dispersive infrared technology (NDIR) to measure carbon dioxide.

After the infrared radiation emitted by the infrared light source is absorbed by the gas to be measured at a certain concentration, the spectral intensity proportional to the gas concentration will change, so the variation of the spectral intensity can be obtained to reverse the concentration of the gas to be measured. The infrared carbon dioxide sensor module adopts the NDIR infrared absorption detection principle, combines the advanced optical path, the precision circuit and the intelligent software, forms a CO2 sensor module.

This product adopts imported infrared light source and double channel thermoelectric reactor detector to process the measurement and reference signal, and to compensate the temperature. Even under the bad temperature and environment conditions, the stable and reliable measurement results can be obtained. Has NDIR product unique good selectivity, high sensitivity, no oxygen dependence, long life and other characteristics.

**ANEXO 3.** Verificación de estabilidad del flujo de microbomba de aire comercial.

**OBJETIVO:** Verificar la estabilidad del flujo de microbomba de aire usada en el proyecto.

**MÉTODO:** Para verificar la estabilidad de la microbomba de aire usada en el proyecto (E-BOM-AIR-6V, Marca genérica, China; de aquí en adelante será referenciada como MINI; Figura 8 del manuscrito), se realizaron tres experimentos en condiciones de laboratorio en los cuales se cuantificó la variabilidad de ambas bombas fijándolas a un flujo de 120 mL/min, utilizando un tanque de aire comprimido (tanque de buceo). Como referencia, en cada experimento se utilizó una microbomba (M200S-V, TCS, Inglaterra; de aquí en adelante será referenciada como TCS) de forma simultánea, la cual es utilizada en sistemas portátiles para medir  $x\text{CO}_2$  fabricados por el Instituto de Investigación del Acuario de la Bahía de Monterey (*MBARI*, por sus siglas en inglés). Para establecer y verificar el flujo de aire, se utilizó un flujómetro de alta precisión (ADM1000, Agilent, USA). Con el fin de probar si existían diferencias significativas entre las medianas de las mediciones de flujo entre ambos instrumentos (microbombas), se seleccionó la prueba no paramétrica U de Mann-Whitney, después de comprobar que los datos no se ajustaron a una distribución normal.

**RESULTADOS:** Nuestros resultados arrojaron que la microbomba MINI presentó medias ( $\pm$  desviación estándar) de  $95.1 \pm 20.2$  mL/min,  $117.7 \pm 22.5$  mL/min, y  $131.1 \pm 12.5$  mL/min en los tres experimentos, respectivamente (Tabla I). Valores similares a los obtenidos con la bomba TCS, con valores promedio de  $117.7 \pm 9.8$  mL/min,  $119.8 \pm 32.1$

mL/min,  $143.2 \pm 56.7$  mL/min, para cada experimento. El contraste de medianas entre ambos modelos de microbombas indicó que no se presentaron diferencias significativas en los flujos ( $H_0$ : MINI = TCS;  $p > 0.05$ ; Tabla I).

**Tabla I.** Media, desviación estándar (DE) e intervalo de valores medidos en los tres experimentos de flujos de aire con ambos modelos de microbombas (TCS y MINI).

Microbomba	# Prueba	Media (mL/min)	DE (mL/min)	Min	Max	# Obs.
TCS	1	117.7	9.8	101	138	69
	2	119.8	32.1	101	300	80
	3	143.2	56.7	101	314	68
MINI	1	95.1	20.2	11	133	63
	2	117.7	22.5	11	160	70
	3	131.1	12.5	102	151	83

**CONCLUSIÓN:** Ambas microbombas de aire mostraron una variabilidad similar en el flujo (desviación estándar), a pesar de considerarse “fijo” pueden variar notablemente cambiando hasta 30% entre episodios o experimentos. Lo anterior indica que, a pesar de que se esperaba una precisión notablemente mayor de la bomba TCS, los resultados entre microbombas fueron bastante similares. Con lo anterior se comprobó que la microbomba utilizada comúnmente para este tipo de sistemas (TCS) y una bomba de bajo costo, relativamente sencilla de conseguir en tiendas de electrónica o en línea (MINI), tienen una respuesta similarmente variable.

**ANEXO 4.** Experimento para verificar el desempeño del sensor de humedad relativa y temperatura controlado por Arduino.

**OBJETIVO:** Evaluar la precisión y exactitud del sensor HDC1080 para mediciones de temperatura y humedad relativa dentro del sistema de medición de  $x\text{CO}_2$ . Se realizaron tres experimentos de mediciones continuas en condiciones de laboratorio. Los dos primeros experimentos (4 y 5 de febrero de 2021) fueron diseñados para verificar la capacidad del sensor para detectar valores de humedad cercanos a cero, escenario esperado para el control de calidad del aire que sale del equilibrador y es transferido al sensor de  $x\text{CO}_2$ , el cual debe ir libre de humedad para evitar interferencias en la medición de  $\text{CO}_2$  gas, ya sea por el sensor JX o cualquier otro sensor de  $x\text{CO}_2$  (humedad relativa esperada en aire entrando al sensor de  $x\text{CO}_2 = 0\%$ ). Para conseguir esto, el sensor HDC1080 fue conectado a una placa Arduino, junto con un reloj digital y una tarjeta SIM para registrar los datos obtenidos a una tasa de muestreo de  $\sim 4$  seg. Posteriormente, el sensor (Figura 7 del manuscrito) fue instalado en un recipiente plástico hermético, el cual fue conectado a un flujo de aire de  $\sim 120$  mL/L (Fig. I) y fue medido con un flujómetro de alta precisión (ADM1000, Agilent, USA). Para mantener un flujo de aire constante se usó un tanque de buceo conectado a un tubo hermético relleno con perclorato de magnesio para remover la humedad (trampa de humedad). Este tipo de trampa de humedad ha sido ampliamente usada en otros instrumentos en el laboratorio (p. ej., por el sensor LI 840-A, el cual tiene integrado un sensor de humedad de alta precisión), y se ha comprobado que remueve por completo la humedad de un flujo de aire constante. El tercer

experimento se realizó el 11 de febrero del 2021 y fue diseñado para probar la estabilidad de ambos sensores (temperatura y humedad) en la medición de aire del ambiente, con el fin de detectar posibles efectos de deriva del sensor HDC1080. Para conseguir esto, un flujo de aire constante fue circulado por el recipiente hermético que contenía al sensor, usando un tanque de buceo regulado con un manómetro. Los tres experimentos se realizaron en condiciones de laboratorio (temperatura del aire más o menos constante, ya que fue controlada por el sistema de refrigeración convencional). Los dos primeros experimentos tuvieron una duración entre 16 y 20 h, mientras que el tercero tuvo una duración de 4.5 h.

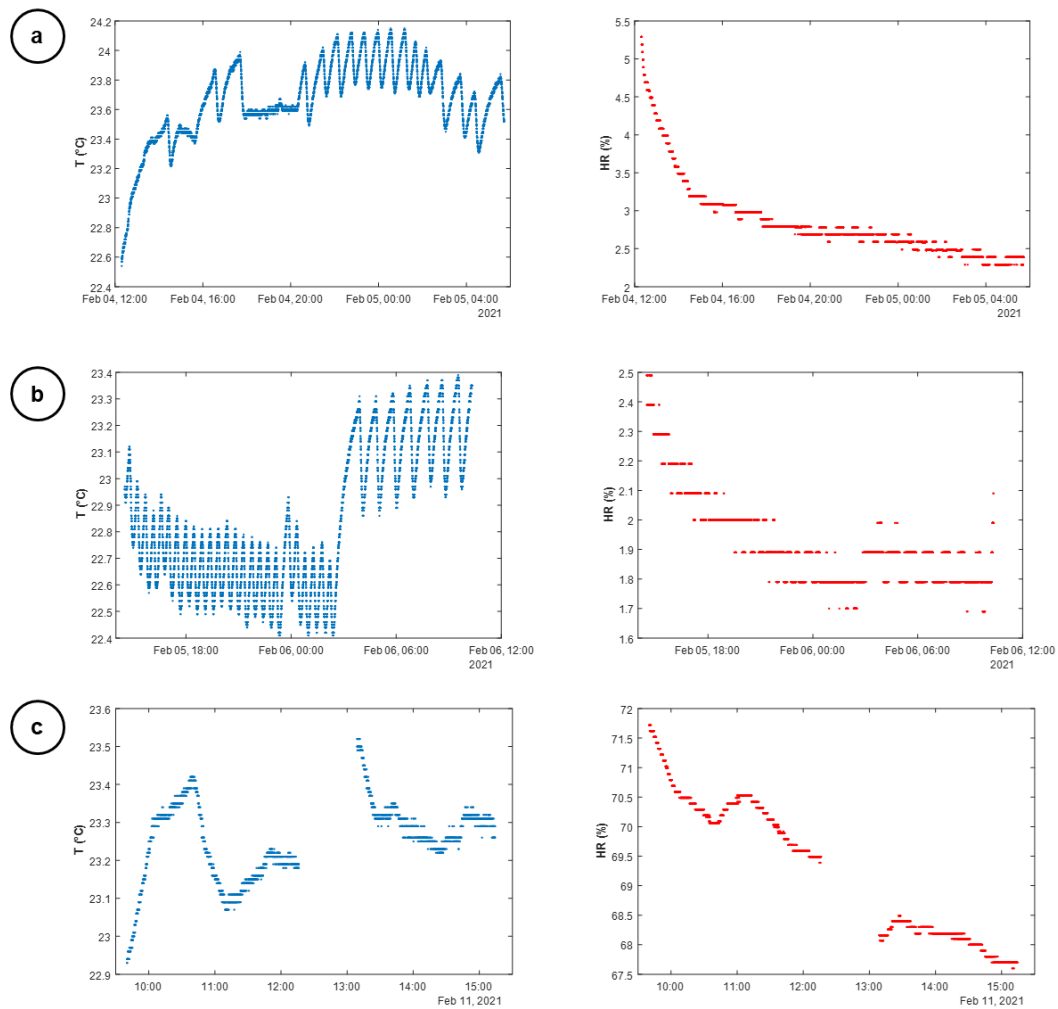


**Figura I.** Imagen del HDC1080 (a) instalado en el recipiente hermético (*housing*) junto al sensor JX (b).

**RESULTADOS:** Los resultados para cada experimento se muestran en la figura II. Los gráficos de los dos primeros experimentos muestran que la humedad relativa tiene un mismo patrón, valores altos al inicio que alcanzan estabilidad ~ 2 h después. Esto puede deberse al tiempo de respuesta, tanto de la trampa (relacionada a su vez con el flujo), como al tiempo de respuesta del sensor de humedad. Además, se detectó un *offset* de las mediciones de aire seco entre 2 a 3%. Durante el primer experimento, la humedad relativa presentó una media de  $2.8 \pm 0.5\%$ , con un mínimo de 2.3 y un máximo de 5.3%. Para el segundo experimento realizado, la humedad relativa presentó una media de  $1.9 \pm 0.1\%$  con valores entre 1.7 y 2.4%. Con respecto al experimento con aire del ambiente, la humedad relativa no presentó un periodo de estabilidad, lo cual responde a que el sensor no estaba en una atmosfera controlada (p.ej., aire seco) y medía la variabilidad de la humedad dentro del laboratorio durante el periodo de muestreo, presentando una media de  $69.3 \pm 1.1\%$ , en un intervalo de 67.6 a 71.7%. Por su parte, la temperatura mostró ligeras fluctuaciones en los dos primeros experimentos, con una desviación estándar entre  $\pm 0.1$  y  $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante el primer experimento la temperatura registró un promedio de  $23.6 \pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n = 15052$ ), con valores que fluctuaron entre  $22.5$  y  $24.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. IIa). Por su parte, en el segundo experimento la temperatura registró un promedio de  $22.8 \pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n = 17318$ ), con valores que fluctuaron entre  $22.4$  y  $24.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. IIb). Finalmente, en el tercer experimento la temperatura registró un promedio de  $23.3 \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n = 4105$ ), con valores que fluctuaron entre  $22.9$  y  $23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura IIc).

**DISCUSIÓN:** Con respecto a las mediciones de humedad relativa, este tipo de sensor puede resultar útil en el control de calidad del aire que entra al sensor de medición de

xCO<sub>2</sub>, el cual debe entrar seco, ya que se comprobó que el sensor registra de manera constante (sin algún tipo de deriva) valores cercanos a cero de humedad relativa con una precisión entre 0.1 y 1%. Sin embargo, se recomienda realizar pruebas para verificar potenciales *offsets* de sensores individualmente. Además, es necesario considerar en los protocolos de medición que el sensor puede llegar a tener un tiempo de acondicionamiento cercano a las 2 h, bajo un flujo y temperatura constante. Con respecto a la temperatura, si bien esta variable no resulta muy importante en el control de calidad del aire entrando al sensor de xCO<sub>2</sub> (a diferencia de la HR), si midió con buena precisión (variabilidad menor a 0.5 °C).



**Figura II.** Temperatura (azul) y humedad relativa (rojo) medidas por el sensor HDC1080 durante tres experimentos realizados en condiciones de laboratorio. (a) Temperatura (T) y humedad relativa (HR) registradas durante el experimento del 4 de febrero del 2021 ( $T = 23.6 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $HR = 2.8 \pm 0.5 \%$ ). (b) Temperatura y humedad relativa registradas durante el experimento del 5 de febrero del 2021 ( $T = 22.8 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $HR = 1.9 \pm 0.1 \%$ ). (c) Temperatura y humedad relativa registradas durante el experimento del 11 de febrero del 2021 ( $T = 23.3 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $HR = 69.3 \pm 1.1 \%$ ).

**CONCLUSIÓN:** Con estos experimentos se concluye que el sensor HDC1080 es una buena opción para registrar mediciones de temperatura y humedad relativa en sistemas de

medición de  $x\text{CO}_2$ , especialmente para el control de calidad del aire entrando a sensores para medir  $x\text{CO}_2$ .