

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

VANESSA SCHWARSTZHaupt GAMBOA

**SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE GASES DE BAIXO CUSTO APLICADOS AO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR**

Porto Alegre

2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E CALIBRAÇÃO  
DE SENSORES DE GASES DE BAIXO CUSTO APLICADOS AO  
MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR**

**VANESSA SCHWARSTZHAUPT GAMBOA**  
ENGENHEIRA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**  
**Agosto, 2021**



# **SISTEMA PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E CALIBRAÇÃO DE SENSORES DE GASES DE BAIXO CUSTO APLICADOS AO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR**

**VANESSA SCHWARSTZHAUPT GAMBOA**

ENGENHEIRA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES.

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ÉDER JULIO KINAST

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto de Monitoramento de Poluentes Atmosféricos em áreas sob influência de Plataformas Offshore de Exploração e Produção de Petróleo e gás.*

**Porto Alegre  
Agosto, 2021**

## Ficha Catalográfica

G192s Gamboa, Vanessa Schwarstzhaupt

Sistema para avaliação de desempenho e calibração de sensores de gases de baixo custo aplicados ao monitoramento da qualidade do ar / Vanessa Schwarstzhaupt Gamboa. – 2021.

138p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

Co-orientador: Prof. Dr. Éder Julio Kinast.

1. Poluição atmosférica. 2. Qualidade do ar. 3. Sensores de baixo custo. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Kinast, Éder Julio. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



## Sistema para avaliação de desempenho e calibração de sensores de gases de baixo custo aplicados ao monitoramento da qualidade do ar

**CANDIDATA: VANESSA SCHWARSTZHAUPT GAMBOA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR

DR. ÉDER JULIO KINAST - COORIENTADOR

### BANCA EXAMINADORA

DRA. DANIELA MIGLIAVACCA OSÓRIO - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA - UNICAMP

DR. FABIANO PERIN GASPARIN - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS - UFRGS

DRA. BERENICE A. DEDAUID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

*“Podemos ensinar qualquer coisa, só não podemos ensinar empatia.”*

*(Max Gehringer)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus pela força diária concedida para não desistir dos meus sonhos.

A minha família por fornecerem todo amor e estrutura necessária para me fazer seguir em frente. Sem vocês nada teria sido possível.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade e concessão da bolsa de mestrado.

A Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP), a Petrobrás e ao Dr. Ednardo Moreira Santos, gerente de projetos, pelo financiamento do projeto AMAPO e, por consequência, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Marçal Pires pela orientação e dedicação empregada nesse trabalho. Meus sinceros agradecimentos pela confiança e amizade construída.

Ao Prof. Dr. Éder Julio Kinast pela co-orientação, colaboração nas análises estatísticas desse trabalho e pela amizade construída desde a graduação.

A Prof. Dra. Berenice Dedavid, Dra. Heldiane dos Santos, Lucas Fabris e a todos professores e colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAmb).

A todos que participaram de alguma forma e contribuíram nessa etapa especial de minha vida.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>7</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>17</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>18</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>21</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>22</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>26</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>26</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1. Poluição atmosférica</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2. Padrões de qualidade do ar</b> .....	<b>30</b>
<b>3.3. Métodos utilizados para a avaliação da qualidade do ar</b> .....	<b>32</b>
<b>3.4. Sensores de poluentes atmosféricos</b> .....	<b>35</b>
3.4.1. Sensores de baixo custo .....	37
3.4.1.1. Sensores eletroquímicos .....	40
3.4.1.2. Sensores semicondutores de óxidos metálicos .....	41
3.4.1.3. Sensores de absorção de radiação infravermelha não dispersiva .....	44
3.4.1.4. Sensores de detecção por fotoionização .....	45
3.4.1.5. Sensores para materiais particulados baseados na dispersão da luz .....	46
3.4.2. Avaliação do desempenho de sensores de baixo custo .....	47



<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1. Materiais e equipamentos .....</b>	<b>55</b>
4.1.1. Misturas gasosas, gás zero e multicalibrador utilizados para geração de atmosferas.....	55
4.1.2. Analisadores de gases Thermo Scientific – Série I e IQ .....	57
4.1.3. Câmara climática.....	58
4.1.4. Serpentina .....	59
4.1.5. Câmara para medição de temperatura .....	60
4.1.6. Câmara interna.....	61
4.1.7. Sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) ..	62
<b>4.2. Metodologia de calibração e avaliação de desempenho empregando o sistema construído .....</b>	<b>63</b>
4.2.1. Esquema geral do sistema construído para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo em âmbito laboratorial .....	63
4.2.2. Calibração dos analisadores de referência.....	65
4.2.3. Avaliação do sistema construído para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo em âmbito laboratorial .....	66
4.2.4. Calibração dos sensores de baixo custo .....	68
4.2.5. Avaliação de parâmetros de desempenho em sensores de baixo custo .....	70
4.2.5.1. <i>Baseline drift</i> .....	71
4.2.5.2. Linearidade .....	71
4.2.5.3. Precisão .....	73
4.2.5.4. <i>Bias</i> (Viés).....	74
4.2.5.5. Acurácia .....	74
4.2.5.6. Tempo de resposta .....	74
4.2.5.7. Interferência de outros poluentes .....	75

4.2.5.8. Deriva de longo prazo .....	75
4.2.5.9. Interferência da temperatura .....	76
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>5.1. Sistema construído para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo em âmbito laboratorial .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2. Resultados obtidos para os sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) .....</b>	<b>80</b>
5.2.1. Calibrações realizadas nos sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid).....	80
5.2.2. Avaliação de parâmetros de desempenho dos sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) .....	81
5.2.2.1. Monóxido de Carbono (CO) .....	81
5.2.2.2. Ozônio (O <sub>3</sub> ) .....	90
5.2.2.3. Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> ) .....	98
<b>5.3. Comparação dos dados obtidos durante a calibração e a avaliação de parâmetros de desempenho para sensores de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>.....</b>	<b>106</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>114</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>116</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>129</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Emissão de CO <sub>2</sub> eq em toneladas (SEEG, 2019). .....	28
Figura 3.2. Esquema simplificado das etapas dos estudos relacionados a poluição do ar (Adaptado de Guimarães, 2016). .....	33
Figura 3.3. Fases geralmente utilizadas para implementação de projetos que utilizam conjuntos de monitoramento com base em sensores (Adaptado de Morawska et al., 2018). .....	36
Figura 3.4. Diagrama esquemático de um sensor eletroquímico típico de gases poluentes (Alphasense, 2005). .....	41
Figura 3.5. Sensor de gás semicondutor típico (Yunusa et al., 2014). .....	42
Figura 3.6. Seção transversal do grão: a) bloqueio apenas com oxigênio e b) um condutor com gases redutores afetando o tamanho da zona espacial de carga (Lalauze, 2012). .....	43
Figura 3.7. Os quatro tipos de óxidos metálicos semicondutores: a) vacâncias de oxigênio (tipo n); b) metal na posição intersticial (tipo n); c) vacâncias de metal (tipo p); e d) oxigênio na posição intersticial (tipo p) (Lalauze, 2012). .....	43
Figura 3.8. Estrutura de um sensor NDIR (Dinh et al., 2016). .....	44
Figura 3.9. Estrutura de um sensor PID (Alphasense, 2010). .....	45
Figura 3.10. Ilustração da técnica de dispersão da luz (Jobert et al., 2020). .....	47
Figura 4.1 Módulo de controle e diluição (iQ 146), purificador do ar (1150) e gerador de ar zero (iQ 111). .....	57
Figura 4.2 Analisadores Thermo Scientific para os componentes gasosos constituídos por SO <sub>2</sub> , CO e O <sub>3</sub> . .....	58
Figura 4.3 Câmara Climática (ICH260L – Memmert) utilizada nos experimentos que demandam variação de temperatura.....	59
Figura 4.4 Faixa de trabalho para os diferentes valores de temperatura e umidade (Memmert, 2021). .....	59
Figura 4.5 Serpentina utilizada para os experimentos que demandam variação de temperatura. ....	60

Figura 4.6	Câmara com sensor acoplado para a análise de temperatura e umidade relativa dos gases em avaliação. (B) Transmissor RHT P10. (C) LogBox Wi-Fi.....	61
Figura 4.7	Câmara interna onde o monitor de baixo custo foi acondicionado para a calibração e a avaliação de parâmetros de desempenho dos seus sensores de baixo custo.....	61
Figura 4.8	Monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid).....	62
Figura 4.9	Panorama geral das fases empregadas nesse trabalho. ....	65
Figura 4.10	Etapas aplicadas nesse trabalho para a realização da calibração de sensores de baixo custo DR1000L (Scentroid) .....	69
Figura 5.1	Sistema construído para a utilização nos ensaios laboratoriais de calibração e a avaliação de sensores de baixo custo. (A) representa o <i>layout</i> externo de todo o sistema e em (B) o interior da câmara climática e a disposição dos equipamentos e materiais utilizados.....	77
Figura 5.2	Resposta obtida pelos analisadores de referência Thermo Scientific para (A) CO – [2,0; 10,0 ; 30,0 ppm], (B) O <sub>3</sub> - [0,052; 0,128 e 0,281 ppm] e (C) SO <sub>2</sub> –[0,038; 0,153 e 0,248 ppm] após as atmosferas gasosas geradas pelo multicalibrador percorrerem todo o sistema construído. ....	79
Figura 5.3	Calibração II efetuada e demonstrada, ilustradamente, como exemplo típico de obtenção de equações lineares de calibração. ....	81
Figura 5.4	Linha de base ( <i>baseline drift</i> ) do sensor de CO pertencente ao monitor DR1000L (Scentroid).....	82
Figura 5.5	Gráficos que demonstram a correlação linear do sensor de baixo custo com o analisador de referência para uma atmosfera de monóxido de carbono (CO) antes (A) e após a etapa de calibração I (B). ....	83
Figura 5.6	Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de CO (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para O <sub>3</sub> (B).....	86
Figura 5.7	Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de CO (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para SO <sub>2</sub> (B). ....	87
Figura 5.8	Comparação dos dados obtidos para CO pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência em diferentes espaços de tempo definidos como aproximadamente 0, 15, 30, 45 e 60 dias de análise. ....	88

Figura 5.9 Sensibilidade para CO do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência durante o ensaio de deriva de longo prazo. ....	88
Figura 5.10 Comparação dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência para CO em diferentes temperaturas definidas como aproximadamente 11, 20 e 31°C .....	89
Figura 5.11 Sensibilidade para CO do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência conforme temperatura aplicada (11, 20 e 31°C).....	90
Figura 5.12 Linha de base ( <i>baseline drift</i> ) do sensor de O <sub>3</sub> pertencente ao monitor DR1000L (Scentroid).....	90
Figura 5.13 Gráficos que demonstram a correlação linear do sensor de baixo custo com o analisador de referência para uma atmosfera de ozônio (O <sub>3</sub> ) antes (A) e após a etapa de calibração I (B).....	92
Figura 5.14 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de O <sub>3</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para CO (B). ....	94
Figura 5.15 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de O <sub>3</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para de SO <sub>2</sub> (B). ....	95
Figura 5.16 Comparação dos dados obtidos para O <sub>3</sub> pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência para O <sub>3</sub> em diferentes espaços de tempo definidos como aproximadamente 0, 15, 30, 45 e 60 dias de análise. ...	96
Figura 5.17 Sensibilidade para O <sub>3</sub> do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência durante o ensaio de deriva de longo prazo .....	97
Figura 5.18 Resposta obtida pelo sensor de O <sub>3</sub> no ensaio realizado com temperatura de 31°C. ....	98
Figura 5.19 Linha de base ( <i>baseline drift</i> ) do sensor de SO <sub>2</sub> pertencente ao monitor DR1000L (Scentroid).....	98
Figura 5.20 Gráficos que demonstram a correlação linear do sensor de baixo custo com o analisador de referência para uma atmosfera de dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ) antes (A) e após a etapa de calibração I (B). ....	100
Figura 5.21 Gráfico que demonstra a correlação linear entre o sensor de baixo custo para SO <sub>2</sub> com o analisador de referência CO, na presença de atmosferas de CO de 2,0 , 5,0, 10,0, 15,0 e 30,0 ppm. ....	102

Figura 5.22 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de SO <sub>2</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para CO (B). .....	103
Figura 5.23 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de SO <sub>2</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para O <sub>3</sub> (B). .....	104
Figura 5.24 Comparação dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência para SO <sub>2</sub> em diferentes espaços de tempo definidos como aproximadamente 0, 15, 30 e 45 dias de análise. ....	105
Figura 5.25 Sensibilidade para SO <sub>2</sub> do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência durante o ensaio de deriva de longo prazo. ....	105
Figura 5.26 Desempenho obtido pelo trabalho de Cui et al. (2021) para diferentes unidades de sensores de gás (CO (a), NO <sub>2</sub> (b), O <sub>3</sub> (c) e SO <sub>2</sub> (d)) em diferentes temperaturas (-10 °C a 40 °C). ....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição gasosa do ar seco atmosférico não poluído (Guimarães, 2016; Haynes, 1997).....	27
Tabela 3.2. Padrões de qualidade do ar estabelecidos no Brasil pelo CONAMA 491/2018 (CONAMA, 2018). .....	31
Tabela 3.3. Níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes (CONAMA, 2018). .....	32
Tabela 4.1 Especificações dos gases utilizados nesse trabalho. ....	56
Tabela 4.2 Especificações dos analisadores de bancada Thermo Scientific (Thermo Scientific, 2015, 2020b, 2020c) .....	58
Tabela 4.3 Concentrações utilizadas para calibração dos analisadores de referência Thermo Scientific.....	66
Tabela 4.4 Níveis de concentrações estudadas para avaliação da capacidade do sistema de produzir concentrações estáveis.....	67
Tabela 4.5 Atmosferas gasosas aplicadas para calibração dos sensores de baixo custo.....	69
Tabela 4.6 Níveis de concentrações aplicadas para avaliação da linearidade. ....	72
Tabela 4.7 Concentrações utilizadas para os ensaios de tempo de resposta.....	75
Tabela 4.8 Concentrações das atmosferas gasosas de CO, O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub> utilizadas para avaliação da deriva de longo prazo.....	76
Tabela 4.9 Ensaios realizados para a avaliação da influência da temperatura em diferentes concentrações dos sensores de CO, O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub> . ....	76
Tabela 5.1 Precisão, <i>bias</i> e acurácia dos dados obtidos pelos detectores dos analisadores de referência após as atmosferas gasosas geradas pelo multicalibrador, em diferentes níveis de concentração aplicados, percorrerem todo o sistema construído.....	79
Tabela 5.2 Equações lineares que descrevem o valor de sensibilidade pela inclinação, em mVolt/ppm, e de zero pela intercepção, em mV, do sensor de baixo custo para CO, O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub> .....	81

Tabela 5.3 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de CO do monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid) antes e após a etapa de calibração I, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e intercepção em ppm. ....	83
Tabela 5.4 Precisão, <i>bias</i> e acurácia dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo para CO nos diferentes níveis de concentração aplicados. ....	84
Tabela 5.5 Tempo de resposta obtido para o sensor de CO no ensaio de tempo de subida.....	85
Tabela 5.6 Avaliação da deriva de longo prazo a partir da acurácia para o sensor de CO.....	87
Tabela 5.7 Influência da temperatura nos valores de acurácia obtidos pelos sensor de baixo custo para CO.....	89
Tabela 5.8 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de O <sub>3</sub> do monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid) antes e após a etapa de calibração I, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e intercepção em ppm. ....	92
Tabela 5.9 Precisão, <i>bias</i> e acurácia dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo para O <sub>3</sub> nos diferentes níveis de concentração aplicados.....	93
Tabela 5.10 Tempo de resposta obtido para o sensor de O <sub>3</sub> no ensaio de tempo de subida.....	93
Tabela 5.11 Avaliação da deriva de longo prazo a partir da acurácia para o sensor de O <sub>3</sub> . ....	96
Tabela 5.12 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de SO <sub>2</sub> do monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid) antes e após a etapa de calibração I, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e intercepção em ppm. ....	100
Tabela 5.13 Precisão e acurácia dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo para SO <sub>2</sub> nos diferentes níveis de concentração aplicados. ....	101
Tabela 5.14 Tempo de resposta obtido para o sensor de SO <sub>2</sub> no ensaio de tempo de subida.....	101
Tabela 5.15 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de SO <sub>2</sub> na presença de atmosferas de CO com concentração de de 2,0 ;5,0; 10,0; 15,0 e 30,0 ppm, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e intercepção em ppm. .	102
Tabela 5.16 Avaliação da deriva de longo prazo a partir da acurácia para o sensor de SO <sub>2</sub> .....	105



## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Efeitos na saúde e no ambiente mais comuns gerados por poluentes atmosféricos (Williams et al., 2014a).....	29
Quadro 3.2. Descrição de usos potenciais para sensores de ar de baixo custo (Williams et al., 2014a).....	38
Quadro 3.3. Conceitos de alguns parâmetros frequentemente avaliados em sensores de baixo custo utilizados na verificação da qualidade do ar.....	48
Quadro 4.1 Sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) avaliados (Scentroid, 2017, 2018).....	63

## LISTA DE SÍMBOLOS

CO	monóxido de carbono
O <sub>3</sub>	ozônio
SO <sub>2</sub>	dióxido de enxofre
FRM	<i>Federal Reference Method</i>
km	quilômetros
OMS	Organização Mundial da Saúde
ppmv	partes por milhão em volume
%v/v	percentual volume / volume
CO <sub>2eq</sub>	dióxido de carbono equivalente
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PI	padrões de qualidade do ar intermediários
PF	padrões de qualidade do ar final
PTS	partículas totais em suspensão
µg/m <sup>3</sup>	microgramas / metro cúbico
ppm	partes por milhão
PM	material particulado
COV	compostos orgânicos voláteis
BOEM	<i>Bureau of Ocean Energy Management</i>
LCS	<i>low cost sensors</i>
FEM	Federal Equivalente Method
EC	<i>electrochemical sensor</i>
MOS	<i>metal Oxide Semiconductor</i>
NDIR	<i>non-dispersive infrared</i>
PID	<i>photoionization detectors</i>
Ld	comprimento de <i>Debye</i>
UV	ultravioleta
µm	micrômetros
ppb	partes por bilhão

$R^2$	coeficiente de determinação
RBC	Rede Brasileira de Calibração
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LPM	litros por minuto
<i>FS</i>	<i>full-scale</i>
L	litro
psi	libra-força por polegada quadrada
psig	libras por polegada quadrada manométrica
PTFE	politetrafluoretileno
nm	nanômetros
s	segundo
°C	graus Celsius
mm	milímetro
W	watt
K	kelvin
cm	centímetro
PFA	poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter)
NPT	<i>National Pipe Thread</i>
h	horas
UR	umidade Relativa
P	precisão
B	<i>bias</i>
A	acurácia
$R$	dados obtidos pelos sensores de referência
$\tilde{R}$	mediana dos dados obtidos pelos sensores de referência
$X$	dados obtidos pelos sensores de baixo custo
$\tilde{X}$	mediana dos dados obtidos pelos sensores de baixo custo
$n$	número de medições realizadas
$C_T$	concentração teórica aplicada ao sistema de multicalibração
mV	milivolt
$R_{ADJ}^2$	coeficiente de determinação ajustado
$p$	número de parâmetros ajustáveis
$r$	coeficiente de correlação de Pearson
$x_i$	variável independente

$\bar{x}$	média aritmética dos valores de $x_i$
$y_i$	variável dependente
$y$	média aritmética dos valores de $y_i$
$t_0$	teste de hipóteses da correlação linear de Pearson
$H_0$	hipótese nula
$H_1$	hipótese alternativa
$\alpha$	nível de incerteza
$\nu$	graus de liberdade
$t_{90}$	tempo para atingir 90% do valor da concentração definida

## RESUMO

GAMBOA, Vanessa Schwarstzhaupt. **Sistema para avaliação de desempenho e calibração de sensores de gases de baixo custo aplicados ao monitoramento da qualidade do ar.** Porto Alegre. 2021. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As crescentes emissões de poluentes atmosféricos têm sido um assunto atual e com grande interesse pelas agências reguladoras, indústrias e sociedade em geral por representarem uma ameaça à saúde e ao meio ambiente. Sendo assim, torna-se imperativo a necessidade de estimar a concentração desses compostos na atmosfera a fim de mantê-los nos níveis seguros exigidos pelas autoridades regulatórias. O monitoramento com uso de sensores atmosféricos de baixo custo tem sido uma alternativa emergente e com grande perspectiva de uso para complementar os dados obtidos por estações tradicionais de monitoramento da qualidade do ar. Entretanto, os dados obtidos por esses sensores de baixo custo ainda são questionáveis, podendo ser, muitas vezes, pouco confiáveis. Assim, o objetivo desse trabalho foi construir um sistema para calibração e avaliação de parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo comparando seus resultados a analisadores de referência. Nesse sentido, três sensores de baixo custo para CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> do monitor DR1000L (Scentroid) foram calibrados e avaliados frente aos parâmetros de desempenho definidos por *Baseline drift*, linearidade, precisão, *bias*, acurácia, tempo de resposta, interferência de gases poluentes, deriva de longo prazo e interferência da temperatura. Não se verificou desvios significativo de *baseline drift* para nenhum sensor. Todos sensores apresentaram perfil linear, boa precisão e tempo de resposta inferior a 2 minutos. Após a calibração foram obtidos dados satisfatórios de acurácia e *bias*. O sensor de SO<sub>2</sub> apresentou perturbações de sinal na presença de diferentes concentrações de CO. A deriva de longo prazo sugere uma periodicidade de calibração menor que 60 dias. A temperatura está relacionada diretamente a variações de sensibilidade em sensores de baixo custo. De forma geral, o uso desses sensores para o monitoramento da qualidade do ar é sugerido quando seus parâmetros de desempenho são devidamente conhecidos e seus sensores encontram-se devidamente calibrados.

Palavras-Chaves: Poluição atmosférica; qualidade do ar; sensores de baixo custo.

## ABSTRACT

GAMBOA, Vanessa Schwarztzhaupt. **System for performance assessment and calibration of low cost gas sensors applied to air quality monitoring**. Porto Alegre. 2021. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The increasing emissions of air pollutants have been a current issue and with great interest by regulatory agencies, industries and society in general, as they represent a threat to health and the environment. Therefore, it is imperative to estimate the concentration of these compounds in the atmosphere in order to keep them at the safe levels required by regulatory authorities. Monitoring with the use of low-cost atmospheric sensors has been an emerging alternative and with great perspective of use to complement the data obtained by traditional air quality monitoring stations. However, the data obtained by these low-cost sensors are still questionable and can often be unreliable. Thus, the objective of this work was to build a system for calibration and evaluation of performance parameters of low-cost sensors, comparing their results to reference analyzers. In this sense, three low cost sensors for CO, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> of the DR1000L monitor (Scentroid) were calibrated and evaluated against the performance parameters defined by Baseline drift, linearity, precision, bias, accuracy, response time, interference from polluting gases, long-term drift and temperature interference. There were no significant deviations from baseline drift for any sensor. All sensors had a linear profile, good accuracy and a response time of less than 2 minutes. After calibration, satisfactory accuracy and bias data were obtained. The SO<sub>2</sub> sensor showed signal disturbances in the presence of different concentrations of CO. Long-term drift suggests a calibration period of less than 60 days. Temperature is directly related to sensitivity variations in low-cost sensors. In general, the use of these sensors for monitoring air quality is suggested when their performance parameters are properly known and their sensors are properly calibrated.

Key words: Air pollution; air quality; low cost sensors.

## 1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ar e as crescentes emissões de gases poluentes têm sido assuntos atuais com elevado interesse socioambiental. É evidente que essa poluição do ar está intimamente interligada à diminuição da qualidade de vida, agravamento ou geração de doenças em seres vivos, bem como, a impactos diretos e negativos ao meio ambiente. Nesse sentido, o monitoramento constante, adequado e confiável é essencial para quantificação desses poluentes e o estabelecimento de condutas ou políticas públicas que visem minimizar e controlar as emissões desses compostos (Lacava, 2002). Nesse contexto, novas pesquisas têm incitado a avaliação desses gases na atmosfera, bem como, a busca por alternativas relacionadas a mitigação desses compostos, de forma a adequá-los aos parâmetros exigidos pela legislação.

Compostos poluentes podem ser emitidos por uma grande variedade de fontes, no entanto, sabe-se que a maior contribuição é aquela exclusivamente antropogênica (Williams et al., 2014a). A degradação da qualidade do ar representa um importante fator de ameaça à saúde humana, especialmente nos centros urbanos; além de também intensificar as variações climáticas extremas e exercer forte influência nos ecossistemas terrestres e aquáticos. Sendo assim, torna-se problemática a emissão desses poluentes na atmosfera, visto que podem se dispersar facilmente no meio ambiente (Guimarães, 2016). O tempo que esses compostos permanecem e se propagam na atmosfera depende principalmente da sua reatividade química, estabilidade do ar, da topografia local, das condições meteorológicas, dentre outros (Guimarães, 2016; Williams et al., 2014a).

O monitoramento da poluição do ar é importante para avaliação da concentração e dispersão dos poluentes atmosféricos. Estações de monitoramento

convencionais são frequentemente empregadas para verificação pontual desses compostos, entretanto possuem infraestrutura de alto custo e com baixa cobertura espacial, estando dispostos em locais fixos e geralmente distribuídos escassamente (Mead et al., 2013). Sendo assim, o surgimento de novas tecnologias vinculadas a detecção e quantificação de poluentes atmosféricos por sensores de baixo custo tem sido atualmente assunto de grande interesse pela sociedade, indústrias e órgãos reguladores. Esses sensores são compactos, de fácil utilização, apresentam elevadas resoluções espaciais e podem ser usados em tempo real, aprimorando simultaneamente as redes de monitoramento já existentes para avaliar a qualidade do ar (Clements et al., 2017; Karagulian et al., 2019a).

As tecnologias relacionadas ao uso de sensores de baixo custo para avaliação da qualidade do ar estão continuamente em desenvolvimento. Entretanto, os dados obtidos por esses sensores ainda são questionáveis (Castell et al., 2017). Testes preliminares realizados nos Estados Unidos e na Europa sugerem que muitos dos sensores utilizados para o monitoramento do ar disponíveis no mercado podem ter baixa confiabilidade, tendo seu desempenho afetado em campo sob diferentes condições ambientais (Papapostolou et al., 2017; Williams et al., 2014a). Dados incorretos e não confiáveis, especialmente quando não correspondem com dados obtidos pelas redes de monitoramento tradicionais, podem causar confusão, além de comprometer a utilização dos sensores de baixo custo.

Nesse sentido, esforços mundiais têm se estabelecido para avaliar a qualidade dos dados adquiridos por sensores de baixo custo, a fim de viabilizar a obtenção de dados confiáveis, quando utilizados em aplicações ambientais. Muitas pesquisas determinam a qualidade dos dados produzidos por sensores de baixo custo comparando suas respostas à analisadores de referência, ou ainda, estabelecendo critérios de avaliação em ensaios de campo, com a finalidade de entender a resposta inerente a cada dispositivo. Tendo isso conhecido, consegue-se realizar calibrações periódicas a fim de assegurar a consistência dos dados obtidos (Clements et al., 2017; Papapostolou et al., 2017). A ambição a longo prazo é que se possa estabelecer uma alta rede de sensores que caracterizem a maior parte das localidades possíveis (Mead et al., 2013).



Mundialmente, ainda não existe uma norma aprovada para validação e / ou verificação dos sensores de baixo custo e, portanto, esse assunto continua sendo enfoque de estudos atuais. Sendo assim, esse trabalho objetiva a construção de um sistema para calibração e avaliação de parâmetros de desempenho em sensores de baixo custo comparando seus resultados a analisadores de referência FRM (*Federal Reference Method*). Os sensores de baixo custo para monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) do conjunto de monitoramento da qualidade do ar DR1000L (fabricante Scentroid) foram avaliados frente a nove parâmetros de desempenho. Entende-se que a verificação desses quesitos pode acarretar em maior confiabilidade dos dados obtidos por esses monitores de baixo custo, além de estimar a periodicidade adequada de calibração.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é calibrar e avaliar os parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo para monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) do monitor DR1000L, a partir da construção de um sistema adequado para análise de atmosferas gasosas em diferentes níveis de concentrações.

### 2.2. Objetivos Específicos

- a) Construir um sistema para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de gases de baixo custo, verificando através da precisão, *bias* e acurácia, a capacidade de geração e análise quantitativa de atmosferas estáveis e em diferentes níveis de concentração;
- b) determinar os parâmetros de desempenho dos sensores de gases de baixo custo para monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) de um monitor comercial de qualidade do ar (DR1000L, da fabricante Scentroid), tais como: *Baseline drift*, linearidade, precisão, *bias*, acurácia, tempo de resposta, interferência de outros gases poluentes, deriva de longo prazo e interferência da temperatura;
- c) realizar a calibração dos sensores de baixo custo indicados nesse trabalho, indicando a periodicidade adequada;
- d) indicar se o monitor DR1000L (Scentroid) contendo os sensores de baixo custo avaliados, é capaz de ser utilizado para o monitoramento da qualidade do ar.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Poluição atmosférica

A atmosfera consiste de uma mistura de pequenas partículas, moléculas de água e de vários gases que variam muito pouco até uma altitude de cerca de 70 km (Guimarães, 2016). A composição gasosa esperada do ar seco atmosférico não poluído é descrita na tabela 3.1. Infelizmente, não é essa composição encontrada na maioria das localidades, principalmente aquelas urbanas e industriais. De forma simplificada, a poluição do ar é aquela no qual o ar é contaminado por qualquer substância química, física ou agente biológico que modifique as características naturais da atmosfera (WHO, 2018). Estima-se que aproximadamente 91% da população mundial viva em regiões onde os níveis de poluentes são mais elevados que os níveis estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2019).

Tabela 3.1. Composição gasosa do ar seco atmosférico não poluído (Guimarães, 2016; Haynes, 1997).

Constituinte	Fórmula molecular	Concentração (ppmv)	(% v/v)
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	780.900	78,09
Oxigênio	O <sub>2</sub>	209.400	20,94
Argônio	Ar	9.300	0,93
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	365	0,04
Neônio	Ne	18,2	-
Hélio	He	5,2	-
Metano	CH <sub>4</sub>	2,0	-
Criptônio	Kr	1,2	-
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	0,5	-
Óxido Nitroso	N <sub>2</sub> O	0,5	-
Monóxido de Carbono	CO	0,1	-
Ozônio	O <sub>3</sub>	0,02	-
Dióxido de Enxofre	SO <sub>2</sub>	0,001	-

Dióxido de Nitrogênio	NO <sub>2</sub>	0,001	-
-----------------------	-----------------	-------	---

Diversos setores da sociedade estão vinculados à geração de gases potencialmente nocivos à saúde e ao meio ambiente. Dentre as principais atividades humanas geradoras desses poluentes têm-se a queima de combustíveis fósseis (derivados do petróleo, gás natural e carvão mineral) para geração de energia, atividades industriais, transporte, uso do solo (agropecuária e desmatamento) e descarte de resíduos sólidos (IPCC, 2018; SEEG, 2019; WWF, 2019). As emissões de CO<sub>2</sub> eq podem ser verificadas por setor econômico na figura 3.1.

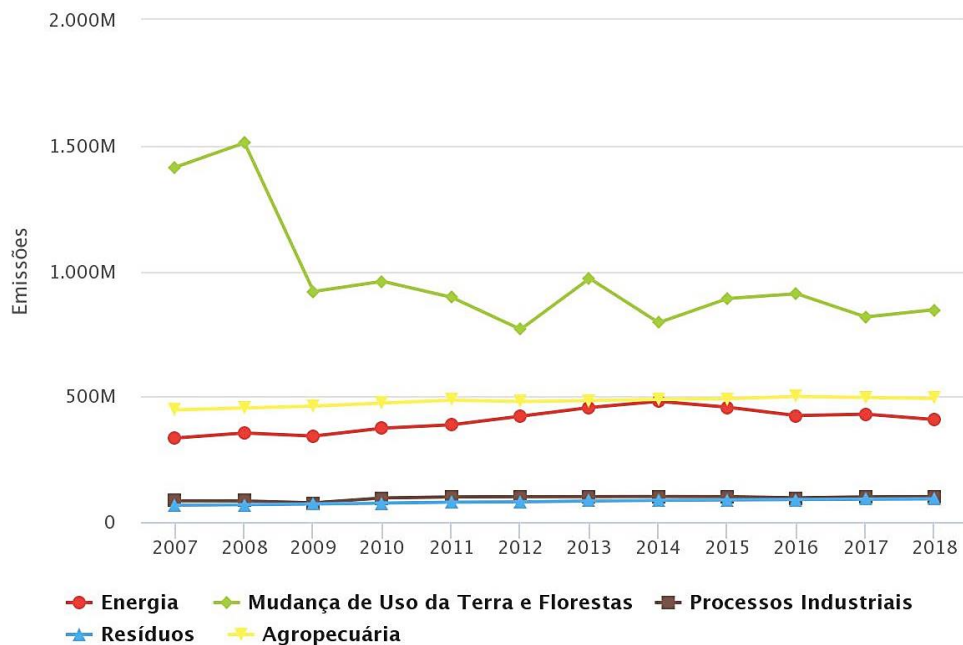


Figura 3.1. Emissão de CO<sub>2</sub> eq em toneladas (SEEG, 2019).

O excesso do lançamento antrópico desses poluentes atmosféricos, como gases e partículas, tem efeitos deletérios comprovados na saúde humana e no meio ambiente. Verifica-se que anualmente a poluição do ar gera cerca de 7 milhões de mortes prematuras no mundo, onde 4,2 milhões estão associados a poluição ambiental externa. Dentre essas mortes a maioria é oriunda de países de baixa e média renda, como aqueles das regiões do Pacífico Ocidental e Sudeste Asiático (WHO, 2018, 2019). No Brasil observa-se, em um intervalo de 10 anos, um aumento de 14% das mortes relacionadas à poluição atmosférica desde 2006, sendo 44.228 mortes em 2016 (Brasil, 2019). Sendo assim, a degradação da qualidade do ar representa uma ameaça à saúde e está intimamente associada ao agravamento de

doenças respiratórias, cardiovasculares, neurológicas e a ocorrência de alguns tipos de cânceres (IEMA, 2012; WHO, 2019), onde as populações mais vulneráveis são pessoas com doenças respiratórias pré-existentes, crianças e idosos. No âmbito ambiental, está vinculada à redução fotossintética de plantas, acidificação das águas, contaminação de recursos hídricos, chuva ácida, neblina intensa, depleção de ozônio, danos a lavoura, mudanças climáticas extremas, dentre outros (IEMA, 2012; Maag; Zhou; Thiele, 2018; Rai et al., 2017; Williams et al., 2014a). As contribuições individuais para os efeitos à saúde e ao meio ambiente de alguns poluentes estão descritas no quadro 3.1.

Esforços a nível mundial têm se estabelecido a fim de combater a poluição do ar, diminuindo o número de mortos e as intensas mudanças climáticas, de acordo com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para 2030, estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) (WHO, 2018; WHO *et al.*, 2016). Nesse contexto, a prevenção dos efeitos prejudiciais causados pelo excesso de poluição na atmosfera está vinculada a identificação e quantificação dos principais contaminantes, para que deste modo, seja possível manter os níveis seguros estabelecidos pelas autoridades regulatórias (IEMA, 2012).

Quadro 3.1. Efeitos na saúde e no ambiente mais comuns gerados por poluentes atmosféricos (Williams et al., 2014a).

<b>Poluente</b>	<b>Efeitos a saúde</b>	<b>Efeitos ambientais e climáticos</b>
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	Dor no peito, tosse e irritação na garganta. Pode piorar a bronquite, enfisema e asma. Pode reduzir a função pulmonar e inflamar os revestimentos dos pulmões. A exposição repetida pode cicatrizar de forma permanente o tecido pulmonar.	Reduz a fotossíntese e prejudica a reprodução e crescimento de culturas agrícolas. Reduz a biodiversidade e por consequência a absorção de CO <sub>2</sub> pelas plantas. Contribui para o efeito estufa.
<b>Material Particulado (MP 2.5 e MP 10)</b>	Pode causar a morte prematura em pessoas com doenças cardíacas ou pulmonares. Ataques cardíacos, asma agravada, diminuição da função pulmonar, irritação das vias aéreas, tosse ou dificuldade para respirar.	Prejudica a visibilidade, afeta o ecossistema e pode se depositar em superfícies, danificando materiais. Em muitos casos, vinculado ao aquecimento global.

<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	Agrava doenças respiratórias pré-existentes em asmáticos levando a sintomas como tosse, chiado e aperto no peito. Em níveis muito altos podem gerar problemas respiratórios e sintomas em pessoas sem doença pulmonar.	Contribui para a acidificação do solo e das águas superficiais. Causa danos à vegetação e perdas de espécies locais em áreas aquáticas e sistemas terrestres.
<b>Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>	Agrava sintomas respiratórios e aumenta a suscetibilidade a infecção respiratória.	Contribui para a acidificação, eutrofização, saturação de nitrogênio do solo e das águas superficiais, esgotamento de oxigênio nas águas, e mudanças de biodiversidade local
<b>Monóxido de carbono (CO)</b>	Reduz a quantidade de oxigênio que chega ao corpo, órgãos e tecidos. Agrava doenças cardíacas.	Contribui para a formação de CO <sub>2</sub> e ozônio, contribuindo para o efeito estufa.
<b>Compostos orgânicos voláteis (COVs)</b>	Alguns são poluentes atmosféricos tóxicos que causam câncer e / ou outros problemas sérios de saúde.	Contribuem para a formação de ozônio, CO <sub>2</sub> e aerossóis orgânicos secundários.

### 3.2. Padrões de qualidade do ar

Os poluentes presentes na atmosfera podem ser classificados em poluentes primários e secundários. Os primários são aqueles emitidos diretamente pela fonte, sendo os mais estudados o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), os compostos orgânicos voláteis (COVs) e os materiais particulados (PM). Todos esses componentes quando expostos a atmosfera sofrem influência de diversos parâmetros meteorológicos, transformando em poluentes secundários, que são aqueles formados por reações químicas dos poluentes primários presentes na atmosfera, geralmente na presença de luz solar e de radicais hidroxila (OH) (Guimarães, 2016).

Padrões de qualidade do ar são instrumentos de gestão ambiental utilizados como base para determinação de um poluente específico na atmosfera, associado a um intervalo de tempo de exposição (CONAMA, 2018). Existem alguns poluentes

estabelecidos como parâmetros pela Organização Mundial da Saúde - OMS (WHO, 2005) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (EPA, 2017, 2020). Entretanto, ressalta-se que a escolha desses compostos depende de muitos fatores, dentre eles, considerações econômicas, políticas e sociais de cada localidade que, de forma geral, são heterogeneidades que os governos devem considerar antes da escolha do poluente e do respectivo nível de concentração a ser estipulada a nível nacional.

No Brasil os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução CONAMA 491/2018 e são divididos em duas categorias: Padrões de qualidade do ar intermediários (PI) e padrões de qualidade do ar final (PF). A primeira refere-se a padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas e, a segunda, compete aos valores definidos pela OMS. Os parâmetros regulamentados pela legislação brasileira são: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis (Material particulado - PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e chumbo (Pb)(Brasil, 2018; CONAMA, 2018). As concentrações limites desses compostos estão descritos na tabela 3.2 e os limites de atenção, alerta e emergência estão demonstrados na tabela 3.3. Nota-se que os dados nessas tabelas estão dispostos por períodos médios de amostragem tendo como base os intervalos definidos conforme o poluente analisado (24, 8 ou 1 hora), podendo ocorrer, portanto, a possibilidade de picos e declínios de concentração em menores períodos de tempo. Não há o estabelecimento de informações referente a exposições de curto prazo para a maioria desses poluentes, visto que ainda busca-se entender como a saúde e meio ambiente são afetados por pequenos espaços de tempo de exposição (Williams et al., 2014a) .

Tabela 3.2. Padrões de qualidade do ar estabelecidos no Brasil pelo CONAMA 491/2018 (CONAMA, 2018).

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	ppm
Material Particulado – PM <sub>10</sub>	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
Material Particulado – PM <sub>2.5</sub>	24 horas	60	50	37	25	-

	Anual <sup>1</sup>	20	17	15	10	-
<b>Dióxido de Enxofre – SO<sub>2</sub></b>	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual <sup>1</sup>	40	30	20	-	-
<b>Dióxido de Nitrogênio – NO<sub>2</sub></b>	1 hora <sup>2</sup>	260	240	220	200	-
	Anual <sup>1</sup>	60	50	45	40	-
<b>Ozônio – O<sub>3</sub></b>	8 horas <sup>3</sup>	140	130	120	100	-
<b>Fumaça</b>	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
<b>Monóxido de Carbono – CO</b>	8 horas <sup>3</sup>	-	-	-	-	9
<b>Partículas Totais em Suspensão – PTS</b>	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual <sup>4</sup>	-	-	-	80	-
<b>Chumbo – Pb<sup>5</sup></b>	Anual <sup>1</sup>	-	-	-	0,5	-

1- Média aritmética anual

2- Média horária

3- Máxima média móvel obtida no dia

4- Média geométrica anual

5- Medido nas partículas totais em suspensão

Tabela 3.3. Níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes (CONAMA, 2018).

Nível	Poluentes e concentrações					
	SO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup> (Média de 24 horas)	Material particulado µg/m <sup>3</sup> (Média de 24 horas)		CO ppm (Média móvel de 8 horas)	O <sub>3</sub> µg/m <sup>3</sup> (Média móvel de 8 horas)	NO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup> (Média de 1 hora)
		PM <sub>10</sub>	PM <sub>2,5</sub>			
		<b>Atenção</b>	800			
<b>Alerta</b>	1.600	420	210	30	400	2.260
<b>Emergência</b>	2.100	500	250	40	600	3.000

### 3.3. Métodos utilizados para a avaliação da qualidade do ar

As indústrias e as agências reguladoras possuem a responsabilidade de avaliar o impacto ambiental da liberação de poluentes atmosféricos e buscar alternativas para amenizar e proteger a influência desses na saúde e meio ambiente. A qualidade do ar é influenciada por um conjunto de fatores que devem ser levados em consideração durante uma avaliação, dentre eles: As características da fonte de



emissão (localização e altura da fonte de poluentes, a quantidade emitida, a temperatura e a velocidade de saída desses gases, dentre outros), condições meteorológicas (direção e a velocidade do vento, temperatura, pressão atmosférica, nebulosidade e pluviosidade, dentre outros), deposição úmida e seca, topografia da localidade e todos demais fatores que possam, de alguma maneira, estarem relacionados a maior dispersão dos poluentes. De forma geral, o comportamento de uma pluma de poluentes na atmosfera é um processo complexo, que além de variar conforme condições citadas anteriormente, pode ainda sofrer reações de formação e degradação com a presença de luz e de demais compostos na atmosfera (Davis; Masten, 2016, p. 577–650; Geiger; Aron; Todhunter, 1995). A figura 3.2 apresenta um esquema das etapas dos estudos da poluição do ar em uma atmosfera poluída.

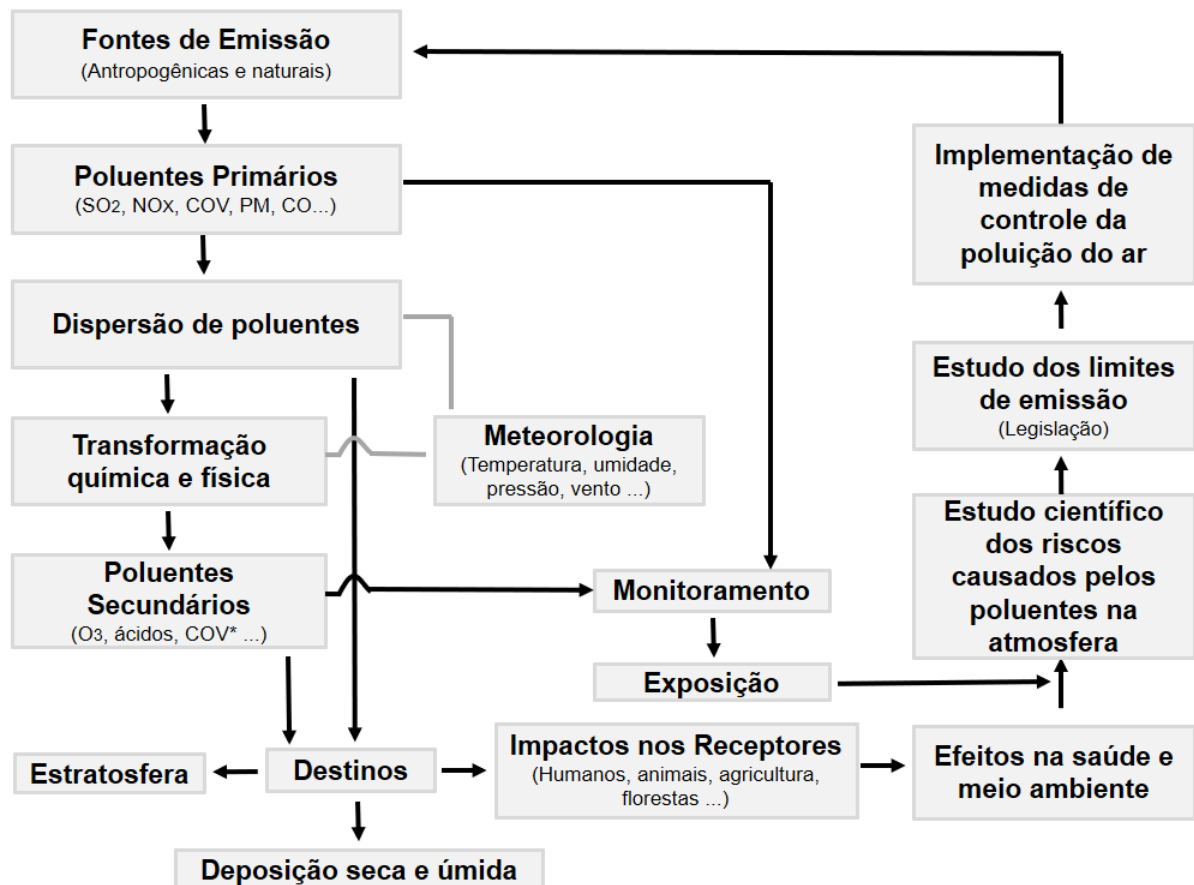


Figura 3.2. Esquema simplificado das etapas dos estudos relacionados a poluição do ar (Adaptado de Guimarães, 2016).

As três principais ferramentas usadas para avaliação da qualidade do ar são: A modelagem, o monitoramento e o inventário de emissões, que podem ser utilizados individual ou conjuntamente entre si a fim de obter dados mais precisos. O emprego

dessas três metodologias pode fornecer os dados necessários para avaliação e definição de estratégias com base científica ao controle da poluição do ar de uma determinada localidade, permitindo até mesmo identificar futuros problemas relacionados a poluição do ar (Lacava, 2002). Uma série de modelos matemáticos distintos, apesar de sua precisão limitada (Rai et al., 2017), são usados para gerarem estimativas da dispersão de poluentes, onde os modelos gaussianos têm sido os mais popularmente empregados pela maioria dos órgãos reguladores, como a BOEM (BOEM, 2016) e EPA (Williams et al., 2014a). Já, para os estudos de monitoramento de qualidade do ar são comumente encontrados uma vasta gama de trabalhos que utilizam sensores de baixo custo, visto que os analisadores de referência possuem elevado custo (Clements et al., 2017).

A escolha dos monitores de poluição do ar devem ser feita com base nos objetivos do trabalho, nos custos envolvidos, nos recursos humanos necessários e no tempo desejado para implantação, manutenção e operação dos instrumentos. Os monitores ou analisadores que medem a poluição do ar apresentam uma ampla variedade de amostradores que podem ser passivos, ativos, analisadores automáticos e sensores remotos (Lacava, 2002). Os métodos passivos são aqueles que não necessitam de alimentação elétrica para seu funcionamento, apresentam fácil utilização e baixo custo, entretanto apresentam longos tempos de amostragem e não são indicados como métodos para o monitoramento da qualidade do ar por não serem regulamentados pela legislação brasileira (Aguilar, 2016; Lacava, 2002; Silva; Pimentel, 2017). Ao contrário, os métodos ativos são aqueles que utilizam uma bomba e medidores de fluxo e demandam a presença de alimentação elétrica. A amostragem por esse método por ser realizada de forma contínua ou descontínua (Cruz; Campos, 2008). Já, os analisadores automáticos utilizam princípios eletro-ópticos e são capazes de fornecer medidas com elevada resolução temporal e com alto grau de precisão, contudo exigem um trabalho mais rigoroso quanto a operação, manutenção e controle de dados. Os sensores remotos, por sua vez, são aqueles capazes de adquirir dados a uma distância maior do local de instalação do monitores através da utilização de técnicas espectroscópicas (Lacava, 2002).

Desta maneira, apesar da grande quantidade de metodologias disponíveis na literatura para avaliação da qualidade do ar, é importante, segundo Lacava (2002)

que todos programas de qualidade do ar que forem escolhidos para uso garantam a maior quantidade dos quesitos descritos abaixo:

- a) Medidas confiáveis e com precisão aceitável;
- b) dados representativos do ambiente;
- c) resultados comparáveis;
- d) medidas consistentes no tempo;
- e) boa distribuição espacial dos dados;
- f) e otimização dos recursos.

### **3.4. Sensores de poluentes atmosféricos**

Para melhorar a qualidade do ar se requerem novas tecnologias capazes de identificar e caracterizar os gases provenientes de emissões antrópicas. A contaminação atmosférica é um grande problema a nível ambiental e, devido a isso, esforços têm se estabelecido para monitorar as concentrações de poluentes no local e no entorno de fontes emissoras. De forma geral, tanto a comunidade científica quanto os órgãos reguladores passaram a se interessar pela abordagem do uso de monitores de multipoluentes, por serem mais apropriados para quantificação de misturas de poluição de ar. Assim, essa tendência requer que as análises sejam realizadas conjuntamente usando uma plataforma que integre vários modelos de sensores operacionais (Gu; Michanowicz; Jia, 2018).

Para escolha correta de um sensor deve-se seguir alguns passos: avaliar a necessidade e local de aplicação, o analito de interesse e identificar as possíveis interações para que assim possa ser definida os meios de detecção possíveis. Para responder esses e demais questionamentos se precisa abranger todos os elementos que constituem o caminho da escolha do sensor (etapa A) até sua resposta (etapa F) conforme figura 3.3. As etapas intermediárias (B), (C), (D) e (E) caracterizam a escolha do monitor, o desenvolvimento/construção do conjunto de monitoramento, a obtenção e a análise de dados, respectivamente. É importante ressaltar que quando monitores comerciais são comprados para dada finalidade, a etapa C torna-se inexistente, visto que não há a necessidade de construção de um conjunto de monitoramento. Todas essas etapas constituem, geralmente, um importante processo

para definir e atender as necessidades de um projeto que fará o monitoramento com base em sensores de poluentes atmosféricos (Morawska et al., 2018).

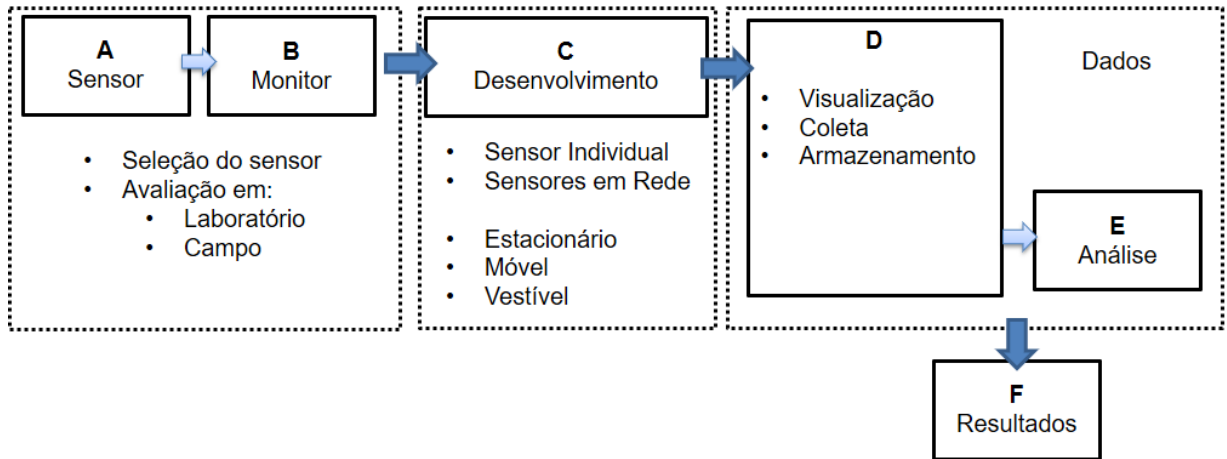


Figura 3.3. Fases geralmente utilizadas para implementação de projetos que utilizam conjuntos de monitoramento com base em sensores (Adaptado de Morawska et al., 2018).

Os sensores são classificados de acordo com os possíveis tipos de detecção, sendo os mais comuns os sensores biológicos, químicos, eletroquímicos, térmicos, mássicos, elétricos, magnéticos, ópticos, dentre outros (Vetelino; Reghu, 2011). Sendo assim, cada sensor apresenta um diferente tipo de sinal, proporcional a magnitude da concentração detectada e, também, seletivo a dado poluente reconhecido. Ou seja, os componentes básicos dos sensores são elementos que respondem a alterações nas propriedades físicas ou químicas, que são convertidas em sinais elétricos pelos transdutores. Portanto, todos os sensores precisam ser previamente calibrados de forma correta antes do seu uso, diminuindo possíveis fontes de erros (Gu; Michanowicz; Jia, 2018).

Um sensor ideal, para Maag, Zhou e Thiele (2018), é aquele que concorda plenamente com seu analisador de referência correspondente. Já para Sohn et al. (2008) os sensores ideais devem possuir as seguintes características:

- Alta sensibilidade a compostos químicos de interesse;
- baixa sensibilidade à umidade e temperatura;
- alta estabilidade;
- alta reprodutibilidade e confiabilidade;

- e) tempo curto de reação e recuperação;
- f) ser robusto, durável e de fácil calibração;
- g) possuir uma saída de dados facilmente processável;
- h) ter pequenas dimensões;
- i) baixo consumo de energia.

#### 3.4.1. Sensores de baixo custo

Sensores de baixo custo, do inglês “*Low cost sensors (LCS)*” são tecnologias emergentes e com crescente interesse, visto que estão sendo intensamente estudadas nos últimos anos, principalmente para a aplicação ao monitoramento da qualidade do ar. O termo baixo custo foi coloquialmente identificado pela EPA como dispositivos que custam menos que \$2500, valor definido por ser considerado o limite de investimento para a maioria dos pesquisadores. Além disso o termo “sensor” deve ser usado exclusivamente para o componente de medição e, o termo “monitor ou “sistema” para todo o conjunto de monitoramento (Clements et al., 2017; Morawska et al., 2018). Especificamente nesse trabalho, o termo “conjunto de monitoramento” ou “monitor” irá substituir o termo “sistema”, visto que ele já se refere ao grupamento físico construído e utilizado para a avaliação e calibração de sensores de baixo custo.

Nos Estados Unidos, a qualidade do ar é tradicionalmente medida de acordo com o regulamentado pela EPA, usando analisadores de referência FRM (*Federal Reference Method*) e FEM (*Federal Equivalent Method*). Esses dispositivos são significativamente caros, requerem local fixo e infraestrutura, além de operadores treinados para realizar as operações e a calibração dos dispositivos de forma correta. O número de locais de monitoramento é, portanto, limitado, comprometendo o entendimento completo das condições locais de qualidade do ar. Apesar dos sensores de baixo custo não poderem substituir totalmente essa tecnologia, se tornaram conjuntos importantes e complementares capazes de ampliar o monitoramento da qualidade do ar em áreas pouco acessíveis ou ainda não avaliadas (Clements et al., 2017). Em geral as autoridades públicas desejam aumentar a densidade de monitoramento e de medições associadas ao uso de sensores de baixo custo, porque não podem pagar estações de monitoramento da qualidade do ar em

quantidade suficiente (Karagulian et al., 2019a). Existe, portanto, uma necessidade urgente de complementar as metodologias confiáveis com alternativas flexíveis e acessíveis, como o uso de sensores de baixo custo, que permitirão melhorar o entendimento dos impactos na qualidade do ar em tempo real e sem a intervenção humana contínua em suas operações (Mead et al., 2013).

O monitoramento da qualidade do ar com o uso de sensores de baixo custo tem aplicações tanto para o controle regulatório como em diversas outras áreas (Williams et al., 2014a). Essa ampla gama de aplicações está diretamente relacionada ao número crescente da procura e do número de empresa relacionadas a produção de sensores de baixo custo (Maag; Zhou; Thiele, 2018). Conhecer as limitações dos sensores utilizados é de extrema importância para que ele colete informações apropriadas a um propósito específico de monitoramento (Williams et al., 2014a). O quadro 3.2 resume algumas áreas potenciais em que os sensores podem ser utilizados e exemplos de aplicação.

Quadro 3.2. Descrição de usos potenciais para sensores de ar de baixo custo (Williams et al., 2014a).

<b>Aplicação</b>	<b>Descrição</b>	<b>Exemplo</b>
<b>Pesquisa</b>	Estudos científicos que visam descobrir novas informações sobre a poluição do ar.	Uma rede de sensores de ar é usada para medir a variação de material particulado em uma cidade
<b>Monitoramento exposição pessoal (vestíveis)</b>	Monitorar a qualidade do ar a que um único indivíduo é exposto enquanto realiza atividades normais.	Um indivíduo com uma condição clínica que aumenta a sensibilidade à poluição do ar usa um sensor para identificar quando e onde está exposto a poluentes que podem afetar sua saúde
<b>Suplementação de dados de monitoramento existentes</b>	Colocação de sensores em uma área de monitoramento regulatório existente para aumentar a cobertura.	Um sensor é colocado entre estações de monitoramento para melhor caracterizar o gradiente de concentração entre os diferentes locais.
<b>Identificação e caracterização da fonte</b>	Estabelecer possíveis fontes de emissão monitorando perto de uma fonte suspeita	Um sensor é colocado na direção do vento de uma instalação industrial para monitorar variações nas concentrações de poluentes no ar ao longo do tempo. Detecção de vazamentos.

<b>Educação</b>	Utilização de sensores em ambientes educacionais para aulas de ciências, tecnologia, engenharia e matemática.	Os sensores são fornecidos aos alunos para monitorar e entender os problemas de qualidade do ar.
<b>Informação / Sensibilização</b>	Utilização de sensores para conscientização informal da qualidade do ar.	Um sensor é usado para comparar a qualidade do ar na casa ou no trabalho das pessoas, no carro ou na escola dos filhos

Sensores de baixo custo estão sendo aplicados intensivamente em muitos países, aos quais incluem Estados Unidos, China, Reino Unido, Austrália, dentre outros. Segundo Cui et al. (2021), na China já foram instalados mais de 15 000 pontos de análise com o uso de sensores de baixo custo em 150 cidades e/ou distritos diferentes. Essa aplicação corroborou diretamente para o melhor entendimento das fontes de poluição, bem como, da própria gestão ambiental dos locais. Apesar da intensa aplicação de sensores de baixo custo na China oriental e o conhecimento dos problemas relacionados a qualidade dos dados obtidos, ainda se carece de estudos e pesquisas efetivas de avaliação de desempenho e calibração. Nesse sentido, é ainda urgente o estabelecimento de um controle de qualidade desses monitores para aplicação confiável (Cui et al., 2021).

Há uma ampla variedade de sensores de baixo custo utilizados para a análise da qualidade do ar, sendo os mais comumente utilizados: sensores eletroquímicos (EC), como os amperométricos; baseados na semicondução de óxidos metálicos (MOS); absorção de radiação infravermelha não dispersiva (NDIR); e a detecção por foto-ionização (PID) (Castell et al., 2015). Ainda, tem-se os sensores que quantificam partículas a partir da dispersão da luz (*light scattering*), um método amplamente utilizado para monitorar material particulado em tempo real (White et al., 2012). Sendo assim, a detecção de gases e particulados são altamente específicos e uma diversidade de técnicas estão disponíveis comercialmente, devendo ser utilizadas conforme faixa de concentração, resolução exigida, sensibilidade, seletividade, tempo de resposta (Bogue, 2015), dentre outros requisitos demandados para a adequada quantificação do analito de interesse.

### 3.4.1.1. Sensores eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos (*electrochemical sensors* - EC) é um grupo de sensores muito importantes cuja resposta é resultado de uma interação entre eletricidade e química. Os principais sensores eletroquímicos podem ser classificados como: condutimétricos, potenciométricos e amperométricos. De forma geral, os sensores condutimétricos são aqueles cuja resposta está relacionada a medição de resistência elétrica (condutividade elétrica); a resposta dos sensores potenciométricos está vinculada a medição da tensão; enquanto que a resposta do sensor amperométrico está relacionada a medição de corrente elétrica (Vetelino; Reghu, 2011). Os gases mais comuns detectados por esses sensores são CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, HCl, HBr, CS<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e alguns COVs (Inasaki; Tönshoff, 2001). Sensores eletroquímicos com limites de detecção na faixa de ppb (partes por bilhão) já são comumente encontrados e disponíveis comercialmente (Thompson, 2016).

De forma geral, os sensores eletroquímicos permitem a difusão de gases através de uma membrana porosa para um eletrodo onde é reduzido ou oxidado produzindo um sinal elétrico que é proporcional à concentração de gás. Os componentes básicos de um sensor eletroquímico, conforme figura 3.4, são: Eletrodo de trabalho (também chamado de eletrodo sensor), comumente suportado em uma membrana porosa de gás, é projetado para otimizar a oxidação ou redução do gás a ser medido; o contra eletrodo (ou eletrodo auxiliar) que equilibra a reação do eletrodo de trabalho; e o eletrodo de referência que deve possuir um potencial estável para manter o eletrodo de trabalho no potencial eletroquímico correto e em uma sensibilidade constante. Geralmente o contra eletrodo e o eletrodo de referência possuem uma composição química semelhante ao eletrodo de trabalho (Alphasense, 2005; Thompson, 2016). Em certos casos, alguns fabricantes também adicionam um quarto eletrodo para monitorar as mudanças físicas de desvios na arquitetura do sensor (Spinelle et al., 2015). A parte inferior inclui um reservatório de eletrólito que é responsável pelo transporte de cargas iônicas e pelo equilíbrio (Alphasense, 2005; Baron; Saffell, 2017; Thompson, 2016; Yunusa et al., 2014).

Os eletrodos geralmente são feitos de metais preciosos ou de nanopartículas de carbono, podendo ainda ser depositados em uma fina camada por



PVD (*Physical Vapor Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) (Baron; Saffell, 2017). Além disso, a escolha correta da geometria e da porosidade da membrana presente nos sensores eletroquímicos permitem que o gás analito seja transportado de forma eficaz para a interface do eletrodo, onde as reações redox ocorrem. Essas reações redox interfaciais que são responsáveis pela geração dos sinais característicos do sensor (Stetter; Li, 2008).

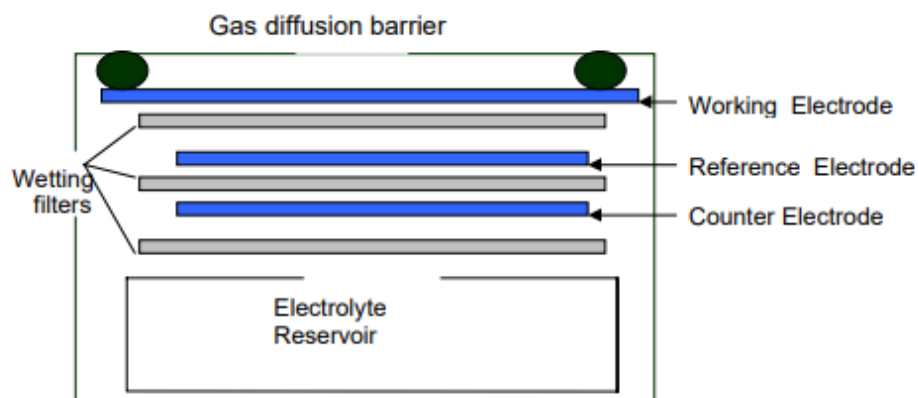


Figura 3.4. Diagrama esquemático de um sensor eletroquímico típico de gases poluentes (Alphasense, 2005).

Nos últimos anos, os sensores amperométricos tem sido os modelos mais frequentemente utilizados para o monitoramento da qualidade do ar, pois são acessíveis, robustos, confiáveis, possuem geralmente uma saída linear, requerem baixa quantidade de energia e podem ser projetados para diversos gases específicos de interesse em uma ampla faixa de medição (Baron; Saffell, 2017; Xiong; Compton, 2014). Entretanto, em alguns casos, são pouco seletivos na presença de gases interferentes e em condições ambientais com valores extremamente altos ou baixos (Spinelle et al., 2015).

#### 3.4.1.2. Sensores semicondutores de óxidos metálicos

Os sensores de gases baseados em semicondutores de óxidos metálicos (MOS – *Metal Oxide Semiconductor*), sensores de estado sólido ou ainda conhecidos como sensores eletroquímicos com eletrodos modificados também têm ganho destaque para inspeções ambientais, visto que podem detectar com facilidade mais de 150 gases diferentes, que de outro modo só poderiam ser detectados utilizando

instrumentos analíticos de custo elevado (Abruzzi, 2017). Resumidamente a detecção por sensores MOS ocorre quando o gás adsorve sobre a superfície do óxido e muda a resistência elétrica obtida. Tipicamente, um sensor MOS produz um sinal muito forte, especialmente em concentrações elevadas de gás (Chou, 2000).

O elemento sensor com o óxido metálico normalmente é aquecido por uma pequena resistência a uma temperatura de funcionamento ótima para detecção do gás analito. Um par de eletrodos é introduzido para medir a mudança de resistência elétrica do óxido metálico. As alterações na resistência elétrica do sensor são resultantes da interação entre o óxido metálico e as moléculas do gás analito que são adsorvidas na superfície do óxido ou que reagem com espécies pré-absorvidas (essencialmente espécies de oxigênio). Sendo assim, nenhum material do sensor é consumido no processo, e, portanto, esses sensores oferecem uma longa durabilidade (Wang et al., 2010; Yunusa, 2014). A figura 3.5 apresenta a configuração de um sensor MOS.

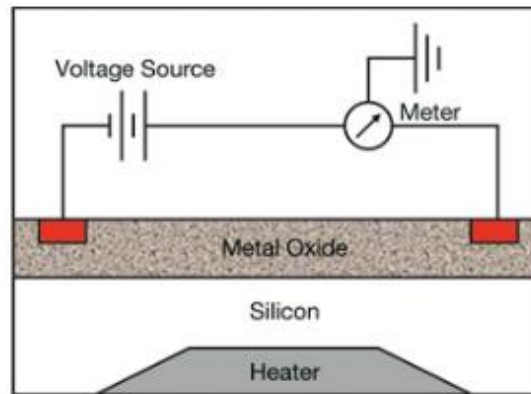


Figura 3.5. Sensor de gás semicondutor típico (Yunusa et al., 2014).

A escolha do material depende em particular do tipo de gás que será detectado. Os semicondutores do tipo n são utilizados para a detecção de gases redutores, pois fornecem elétrons e levam ao aumento da condutividade elétrica em meios oxidantes. Por um outro lado, os semicondutores do tipo p são adequados para a detecção de gases oxidantes (Fine *et al.*, 2010; Lalauze, 2012). Os óxidos geralmente usados para os sensores tipo n são principalmente óxidos:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Chou, 2000; Yunusa et al., 2014).

Além dos processos de reconhecimento químicos de superfície, a variação do sinal também é ativada por um processo físico ligado ao transporte do elétron. Nesse contexto sabe-se que mesmo livre de impurezas, o filme ainda é imperfeito, podendo levar a uma distribuição de níveis diferentes de energia devido a variações em sua microestrutura policristalina pelo intermédio do tamanho dos grãos e pela presença de defeitos (Lalauze, 2012). No caso do  $\text{SnO}_2$ , uma baixa sensibilidade é esperada se o diâmetro de grão é muito grande, ou seja, quando o diâmetro de grão é muito maior do que o comprimento de Debye ( $L_D$ ) (Nascimento et al., 2018) (figura 3.6). Vacâncias catiônicas ou ânions intersticiais fazem com que o material seja um condutor do tipo p; já vacâncias de oxigênio conferem caráter condutor do tipo n (figura 3.7) (Lalauze, 2012).

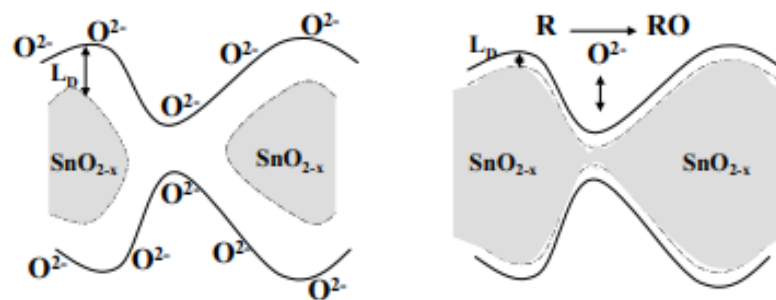


Figura 3.6. Seção transversal do grão: a) bloqueio apenas com oxigênio e b) um condutor com gases redutores afetando o tamanho da zona espacial de carga (Lalauze, 2012).

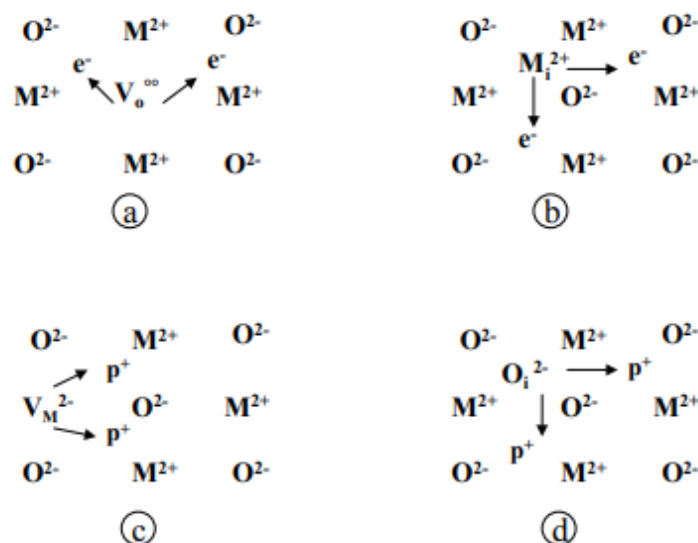


Figura 3.7. Os quatro tipos de óxidos metálicos semicondutores: a) vacâncias de oxigênio (tipo n); b) metal na posição intersticial (tipo n); c) vacâncias de metal (tipo p); e d) oxigênio na posição intersticial (tipo p) (Lalauze, 2012).

### 3.4.1.3. Sensores de absorção de radiação infravermelha não dispersiva

A técnica NDIR (*Non-dispersive infrared*) utiliza a absorção do comprimento de onda no espectro infravermelho para identificar gases específicos (Dinh et al., 2016). Um sensor de NDIR típico consiste em uma fonte de luz infravermelha, câmara de gás, um filtro de luz e um detector (figura 3.8). O detector geralmente possui dois filtros ópticos a sua frente: Um que cobre a banda de absorção do gás alvo e outro que elimina toda a luz interferente, ou seja, a vizinhança não absorvida. Sensores do tipo NDIR têm sido frequentemente utilizados para diversos gases, dentre eles o metano e outros hidrocarbonetos que são difíceis de quantificar seletivamente por outras técnicas (Bogue, 2015).

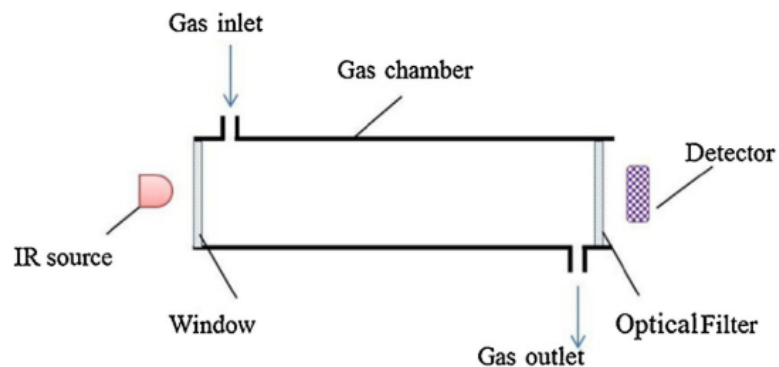


Figura 3.8. Estrutura de um sensor NDIR (Dinh et al., 2016).

Os sensores NDIR são influenciados pela interferência das bandas de outros gases, pela intensidade da fonte de infravermelho, pelo design do caminho óptico ou ainda pelo detector (Dinh et al., 2016). Sendo assim, requerem seleção de comprimento de onda e o uso de um filtro de passagem de banda estreita para estabelecer a seletividade (Scholz et al., 2017). Atualmente os sensores NDIR com tecnologia mais avançada fornecem dispositivos com compensação de pressão e temperatura, resultando em sensores confiáveis e duráveis (Dinh et al., 2016).

### 3.4.1.4. Sensores de detecção por fotoionização

Os sensores de detecção por fotoionização, conhecidos como PIDs (*photoionization detectors*), são utilizados para verificar uma ampla gama gases, principalmente de COVs, exibindo excelente sensibilidade na faixa de ppb (Agbroko; Covington, 2018; Bogue, 2015). A figura 3.9 apresenta um típico sensor PID. O gás de teste (1) se difunde através de um filtro de membrana na parte superior da célula de fotoionização e se espalha livremente na câmara subjacente formada pelo filtro, paredes e a janela da lâmpada UV. A lâmpada emite fótons (mostrados por setas) de luz UV de alta energia transmitida pela janela. A fotoionização ocorre na câmara quando um fóton é absorvido pela molécula, gerando dois íons carregados eletricamente, um carregado positivamente,  $X^+$ , e um carregado negativamente,  $Y^-$ . Um campo elétrico, gerado entre os eletrodos de cátodo e do ânodo, atrai os íons (2). A corrente resultante é proporcional à concentração do gás analisado, sendo medida e usada para determinar a concentração presente (Alphasense, 2010; Spinelle et al., 2015).

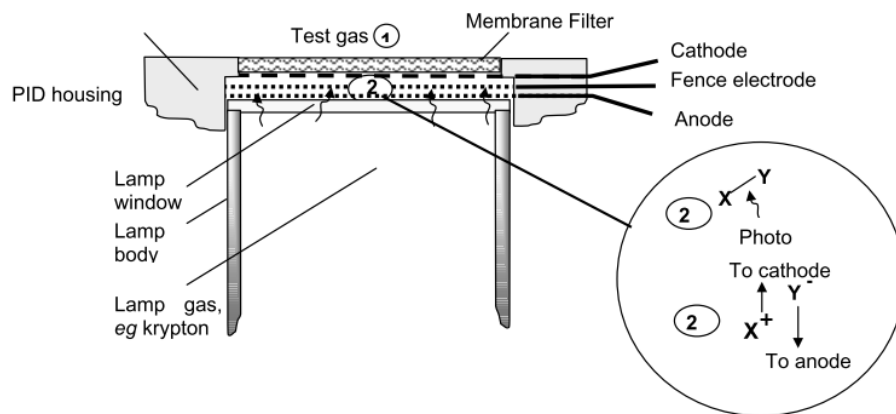


Figura 3.9. Estrutura de um sensor PID (Alphasense, 2010).

De maneira simplificada, é possível inferir que um detector tipo PID utiliza a alta energia de uma lâmpada ultravioleta para “quebrar” as moléculas de gases e gerar radicais. Esses radicais que possuem carga elétrica se descarregam nos eletrodos com carga oposta (Agbroko; Covington, 2018). A corrente elétrica gerada por esta descarga é proporcional ao número de moléculas na amostra. As energias disponíveis das lâmpadas variam de 8,3eV a 11,7eV sendo trocadas dependendo da seletividade

do gás a ser analisado (Rosolino, 2012). Essas lâmpadas geralmente são de argônio, criptônio e xenônio (Agbroko; Covington, 2018). Como a maioria das moléculas de gases passam pela câmara sem serem quebradas ou se recombina após sua exposição à forte luz ultravioleta, pode-se dizer que a análise é não destrutiva (Agbroko; Covington, 2018; Alphasense, 2010). Embora os sensores PIDs sejam muito estáveis, eles exigem calibração frequente (Spinelle et al., 2015).

#### 3.4.1.5. Sensores para materiais particulados baseados na dispersão da luz

Ocorre dispersão de luz (do inglês, *light scattering*) quando a luz “atinge” uma partícula ou uma molécula e com isso altera sua direção. Sensores de materiais particulados baseados nesse princípio tem sido comumente utilizados para avaliação da qualidade do ar por serem portáteis, fornecerem informações com alta resolução espacial e temporal, além de apresentarem geralmente menor custo que demais métodos tradicionais (Wang et al., 2015). Segundo Maag, Zhou e Thiele (2018) os sensores de materiais particulados de baixo custo são quase exclusivamente baseados em princípios de detecção óptica de dispersão da luz. Quanto menor for o peso molecular, maior será também a concentração necessária para a análise (Øgndal, 2016). Deve-se cuidar também o local de implantação desses sensores, visto que, quando em movimento sofrem perturbações no fluxo de ar, diminuindo a precisão das medições (Gao et al., 2016).

A técnica consiste em uma fonte de luz visível (ou próximo ao infravermelho) e de fotodetectores que detectam a luz que foi ou não dispersa pela presença de partículas, conforme figura 3.10. Estimando parâmetros ópticos (índice de refração, por exemplo) é possível medir a dispersão de luz de determinado tamanho de partícula. A “assinatura de dispersão” de uma partícula está vinculada a sua eficiência de dispersão em função do ângulo. Isso depende da geometria da partícula (forma e tamanho), seu índice de refração e o comprimento de onda da luz de excitação no meio circundante. A capacidade de calcular essa assinatura é o que permite classificar as partículas. Para tanto, se utilizam teorias descritas na literatura, como, por exemplo, as que descrevem o espalhamento de luz (Jobert et al., 2020). Geralmente para partículas com diâmetros maiores que  $0,3 \mu\text{m}$ , a quantidade de luz

dispersa é aquela proporcional a concentração de massa e concentração; partículas com tamanho abaixo desse valor de diâmetro geralmente não espalham suficientemente a luz, não sendo, portanto, bem detectadas por esse método (Rai et al., 2017).

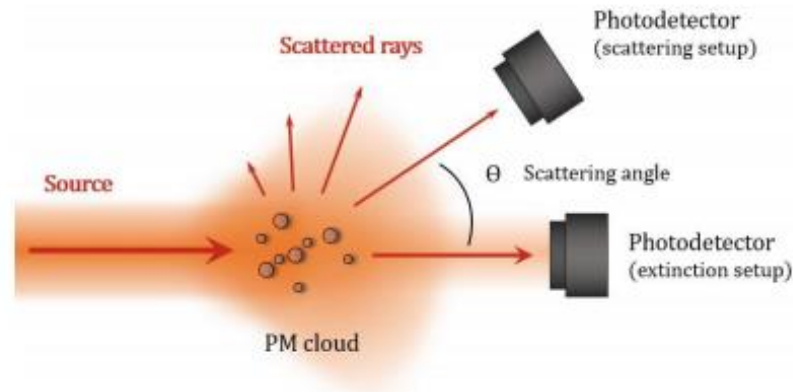


Figura 3.10. Ilustração da técnica de dispersão da luz (Jobert et al., 2020).

### 3.4.2. Avaliação do desempenho de sensores de baixo custo

A disponibilidade comercial de sensores de baixo custo aumentou consideravelmente nos últimos anos e, unida a ela, o acréscimo da incerteza sobre a qualidade dos dados fornecidos por esses dispositivos. Considerando também que um grande número de instituições públicas, privadas e de pesquisa estão se tornando interessados em desenvolver e usar esses sensores, é importante padronizar os procedimentos utilizados para avaliar seu desempenho (Papapostolou et al., 2017). Diversos parâmetros para avaliar o desempenho desses sensores encontram-se disponíveis na literatura, tais como: linearidade, precisão das medições, acurácia, tempo de resposta, variabilidade intra-modelo, recuperação de dados, dentre outros diversos parâmetros que variam conforme a literatura estudada (Morawska et al., 2018; Papapostolou et al., 2017; Spinelle; Aleixandre; Gerboles, 2013; Williams et al., 2014b). Outros fatores interferentes também têm sido investigados por alguns trabalhos, por afetarem a leitura correta das variáveis de interesse e resultarem em medições imprecisas. Os interferentes mais comuns são componentes gasosos (diferentes do analito de interesse) e a suscetibilidade climática (variações de temperatura e umidade relativa), entretanto também encontram-se relatos de influências relacionadas a flutuações de energia, deteriorização do sensor (tempo de vida) e desvio da linha de base (*baseline drift*) gerado pelo “envenenamento” do

sensor, defeitos mecânicos ou quaisquer outros quesitos que possam interferir no resultados obtidos (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016). As definições de alguns parâmetros frequentemente avaliados em testes com sensores de baixo custo estão descritos no quadro 3.3. Dada a atual variedade de abordagens para realização da avaliação de sensores de baixo custo há dificuldades e limitações na comparação de resultados entre si (Morawska et al., 2018).

Quadro 3.3. Conceitos de alguns parâmetros frequentemente avaliados em sensores de baixo custo utilizados na verificação da qualidade do ar.

<b>Parâmetros de desempenho avaliados em sensores de baixo custo</b>
<b><i>Baseline Drift</i></b>
Desvio da linha de base, popularmente conhecido do inglês <i>baseline drift</i> , se refere ao desvio da resposta obtida pelos sensores de baixo custo quando analisados frente a analisadores de referência em condições ambientais idênticas e na ausência de concentração (ar zero). Ocorre quando interferências significativas aos sensores estão presentes, influenciando em repostas com variações positivas ou negativas (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016). É importante sua avaliação para evitar a obtenção de resultados e conclusões incorretas (Williams et al., 2014a).
<b>Linearidade</b>
Define as concentrações nominais mínimas e máximas que um método é capaz de mensurar. Além disso expressa a relação linear entre as medições médias dos sensores testados e os valores correspondentes ao analisador de referência. Para tal procedimento são realizadas curvas de calibração mostrando respostas de medição com pelo menos $R^2$ de 95% da faixa de medição indicada (Williams et al., 2014a). O modelo linear e o modelo de regressão multi-linear (inclui o uso de covariáveis para melhorar a qualidade da calibração) são as duas técnicas mais amplamente usadas para tratar os dados obtidos pelo uso dos sensores de baixo custo em relação a uma medida de referência (Fung, 2019) . Observa-se também o uso de métodos exponenciais, logarítmicos, quadráticos e vários outros tipos de técnicas. Muitos desses modelos podem utilizar outras covariáveis (temperatura, umidade relativa, sensibilidades cruzadas) incluindo-as para melhorar a calibração dos sensores (Karagulian et al., 2019a)
<b>Precisão</b>
A precisão se refere a variação das medições repetidas da mesma concentração de poluente em condições idênticas ou semelhantes (EPA, 2002; Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016; Williams et al., 2014b). É basicamente a proximidade entre os resultados de ensaios independentes que foram repetidos em uma mesma condição. Remete a parcela de contribuição dos erros aleatórios (MILLER; MILLER, 2005; SKOOG <i>et al.</i> , 2014).
<b><i>Bias (Viés)</i></b>
Esse parâmetro se refere a distorções sistemáticas (positivas ou negativas) dos dados obtidos pelo monitores. A análise desse item permite identificar medições tendenciosas que podem gerar erros



causados por inúmeros motivos, dentre eles os principais: características inerentes do próprio elemento sensor, problemas com a metodologia, erros de operação, calibração não adequada. Então, de forma geral, um *bias* (viés) é um erro que tem causa conhecida e que pode ser determinado e corrigido. É importante salientar que um viés pode mudar também em função das características ambientais, vida útil do sensor, dentre outras. Desta forma é importante a inserção de uma periodicidade de avaliação desse parâmetro. Não existe um método correto para estimar o viés, entretanto, o procedimento mais comum aplicado na literatura condiz com a subtração direta os elemento analisado e do elemento de referência adotado (COLLIER-OXANDALE *et al.*, 2020; MILLER; MILLER, 2005; WILLIAMS *et al.*, 2014a).

#### **Acurácia**

A acurácia remete ao grau de proximidade entre os valores mensurados pelo sensor de baixo custo e pelo analisador de referência sob condições idênticas (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016). A precisão descreve o erro aleatório, o viés descreve erro sistemático, e a acurácia a proximidade com o valor real de uma única medição ou um valor médio, incorpora ambos os tipos de erro (MILLER; MILLER, 2005; MONICO *et al.*, 2009)

#### **Tempo de resposta**

O tempo de resposta se refere a quantidade de tempo demandado para que um sensor responda a uma variação da concentração. Pode ser subdividido em dois tipos: Tempo de retardo (*Lag time*) e tempo de subida (*Rise time*). *Lag time* é o intervalo de tempo de uma mudança da concentração de entrada e a primeira mudança correspondente observável na resposta da medição. Ou seja, é o tempo em que o processo leva para começar a responder a uma variação de concentração. Já o *rise time* é basicamente o tempo de resposta menos o *lag time* (Williams *et al.*, 2014a, 2018). De forma geral, o tempo de resposta é frequentemente entendido como o intervalo de tempo de uma mudança gradual na concentração de entrada do analisador até uma leitura de saída que corresponda a 90% da concentração final do poluente analisado (Spinelle; Aleixandre; Gerboles, 2013; Williams *et al.*, 2014a).

#### **Influência de compostos poluentes interferentes**

É a resposta de medição, positiva ou negativa, causada por uma substância diferente daquela que está sendo medida. Sendo assim, geralmente os sensores de qualidade do ar são testados frente a diferentes interferentes gasosos de forma independente e em uma concentração muito maior do que a encontrada no ambiente; caso for constatado a influência na resposta dos sensores, tais são subsequentemente tratados sob concentrações conhecidas e crescentes de um ou mais interferentes (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016).

#### **Influência da temperatura e da umidade relativa**

A influência desses fatores são importantes para avaliação de sensores de baixo custo, visto que podem afetar o desempenho e a verdadeira concentração de poluentes obtida por esses monitores (Papapostolou *et al.*, 2017). Para tanto, quando possível, deve-se realizar testes em sensores de qualidade do ar em uma ampla faixa dessas variáveis (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016). A escolha dos níveis de temperatura e umidade relativas avaliadas são definidas conforme cada trabalho analisado. Polidori; Papapostolou; Zhang (2016) avaliaram durante seus testes de

calibração de sensores de baixo custo, combinações de temperatura e umidade relativa de 5, 20 e 35°C e 15, 40 e 65%, respectivamente. Já o trabalho publicado pela EPA indica que se deve realizar duas condições de temperatura e umidade relativa: Por exemplo, intervalos de temperatura de baixo (próximo de 0°C) a alto ( $\geq 50^\circ\text{C}$ ) e umidades relativas de ar seco ( $\leq 25\%$  de UR) a ar úmido ( $\geq 85\%$  de UR) (Williams et al., 2014b).

#### **Histerese**

A histerese é observada quando a resposta de saída de um sensor difere do valor de entrada. De forma geral, é a diferença máxima entre esses dois valores (entrada e saída) para uma mesma concentração. Esse efeito está muitas vezes relacionado a dependência do sensor em relação as medições de concentrações anteriores. Geralmente a avaliação é baseada com experimentos onde um mesmo ponto de concentração é avaliado durante a realização de curvas crescentes e decrescentes. A não coincidência dessas curvas, ou seja, a diferença entre a indicação no sentido decrescente menos a indicação no crescente, pode ser chamada de histerese (Fidélis, 2006; Gomes, 2015; Spinelle et al., 2016).

#### **Deriva de curto e longo prazo**

A deriva de curto prazo está associada, geralmente, as variações das medições realizadas por, pelo menos, três dias consecutivos. Já a deriva de longo prazo está vinculada as variações que ocorrem durante um intervalo de tempo de tempo maior, geralmente dado por 3 meses. É importante que esses testes sejam sempre realizados em condições iguais ou semelhantes para que os parâmetros suspeitos de afetarem os sensores estejam mantidos sobre controle. A estabilidade de curto prazo define o tempo máximo entre ensaios para que se obtenham resultados semelhantes. A estabilidade de longo prazo está associada a periodicidade da calibração (Spinelle; Aleixandre; Gerboles, 2013).

O desenvolvimento de sensores de baixo custo voltados a análise de qualidade do ar é relativamente complicado, visto que, tais dispositivos precisam detectar um ou mais poluentes específicos, sendo inerte a espécies interferentes e a parâmetros meteorológicos. Sendo assim, a calibração se torna importante a fim de minimizar essas influências externas e garantir a qualidade analítica dos dados obtidos (Papapostolou et al., 2017). Além disso segundo Clements et al. (2017) os sensores podem demonstrar variações de resposta à medida que envelhecem, carecendo, portanto, de verificações e calibrações frequentes, reduzindo sua vantagem de custo. A periodicidade de calibração é definida conforme cada fabricante de sensor ou necessidade de trabalho. De forma geral, a calibração de sensores de baixo custo deve ser simples, repetível e econômica, onde todo o procedimento deve ser consistente e rastreável (Chou, 2000).

Um sensor idealmente calibrado concorda perfeitamente com o analisador de referência. No entanto, esse perfil não é comumente encontrado em estudos de avaliação de sensores de baixo custo. É mais frequente o encontro de resultados onde esses sensores divergem do resultado ideal por diferentes fontes de erros internos ou externos. As fontes de erros internos são geralmente relacionadas ao princípio de funcionamento dos sensores, suas características de construção, e demais quesitos inerentes do conjunto de monitoramento, que, de alguma maneira, possam interferir na sensibilidade e gerar desvio de sinal ou resposta não linear. Os erros externos são geralmente induzidos pelas circunstâncias de trabalho, como a dependência das condições ambientais dada por temperatura e umidade relativa ou suscetibilidade a compostos poluentes interferentes (Maag; Zhou; Thiele, 2018).

As avaliações de sensores de baixo custo podem ser realizadas em condições de campo externo, onde são colocados próximos a estações de monitoramento com analisadores de referência. Ou ainda, podem ser empregados testes de laboratório que incluem a exposição de sensores a poluentes conhecidos dentro de uma câmara ambiental sob diversas condições controladas (Clements et al., 2017). De forma geral, calibrações de sensores de baixo custo realizadas em laboratório tendem a produzir melhores resultados (Fung, 2019). Câmaras ambientais têm sido uma ferramenta indispensável no estudo da química atmosférica em fase gasosa pois fornecem ambientes controlados (Cocker; Flagan; Seinfeld, 2001; Papapostolou et al., 2017).

Muitos estudos atuais têm buscado entender os resultados obtidos por sensores de baixo custo utilizando câmaras ambientais de teste e analisadores de referência em âmbito laboratorial. Papapostolou et al. (2017) desenvolveram em seus estudos um sistema de câmaras para avaliar o desempenho de sensores de baixo custo de materiais particulados, CO, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> de maneira rigorosa, sistemática e reproduzível. Nesse sistema verificaram a estabilidade da câmara interna usando um gás não reativo CO e um gás reativo O<sub>3</sub>. A reprodutibilidade da concentração de CO foi testada em 1, 8 e 22 ppm e da concentração de O<sub>3</sub> em 45, 120 e 300 ppb. Para cada concentração, a variação entre os três experimentos foi inferior a 7,5% e 7,0% para CO e O<sub>3</sub>, respectivamente. Além disso, realizaram ensaios a fim de conhecer o desempenho dos sensores de baixo custo utilizados e a contribuição das

interferências externas. Como resultado observaram falhas dos sensores quando avaliados em condições extremas de clima (que não são frequentemente encontrados naturalmente no meio ambiente).

Uma câmara de vidro foi construída pela EPA (Williams et al., 2014b) para avaliar o desempenho de sensores de baixo custo de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e compostos orgânicos voláteis. Foram avaliados os dados obtidos por sensores de baixo custo, na presença de analisadores de referência, frente a parâmetros como linearidade da resposta, precisão das medições, limite inferior detectável, tempo de resposta, interferências de compostos poluentes e interferência da temperatura e umidade relativa. Os sensores de baixo custo avaliados apresentavam marcas variadas como *AGT Environmental Sensor*, *CairClip*, *CitiSense*, *Dynamo*, *U-Pod*, dentre outras. Os autores comprovaram que a utilização de câmaras de exposição são uma maneira razoável para avaliar as características básicas de desempenho de dispositivos de baixo custo, apesar de ocorrer às vezes, pequenas influências do material do sensor à atmosfera de teste. Taxas de fluxo podem também ter pequenas parcelas de contribuição nas leituras realizadas. De forma geral, os sensores obtiveram resultados promissores frente a comparação com analisadores de referência.

Spinelle e colaboradores possuem uma série de estudos voltados para a avaliação e/ou calibração de sensores de baixo custo utilizados para o monitoramento da qualidade do ar (Spinelle et al., 2015, 2016; Spinelle; Aleixandre; Gerboles, 2013). Em um de seus trabalhos houve a construção de uma câmara de testes com formato de tubo em “O” para avaliar um sensor de baixo custo de ozônio (marca Alphasense). Como resultado os autores observaram baixo desvio da linha de base, boa linearidade e precisão, entretanto apresentaram alta sensibilidade a compostos gasosos interferentes, como o CO e NO<sub>2</sub>, e histerese em dadas análises (Spinelle; Aleixandre; Gerboles, 2013).

Wei et al. (2018) construíram um sistema para a avaliação de sensores de baixo custo contendo analisadores de referência regulatória. Esse sistema foi construído totalmente a partir de peças de teflon e aço inoxidável, de forma semelhante ao descrito nesse trabalho. A partir disso, os autores verificaram sensores

da série alphasense B4 para CO, NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>. Foi verificado excelente resposta linear ao gás alvo sob condições estáveis ( $R^2 \geq 0,99$ ), além de alta precisão.

Uma ampla revisão sobre avaliação de sensores de baixo custo é realizado por Karagulian et al. (2019b). Os autores apresentam uma extensa tabela com trabalhos relacionados a comparação de medições de sensores de baixo custo com analisadores de referência, indicando o princípio de detecção e o local de análise (campo ou laboratório). Apontam também os modelos de calibração que são frequentemente utilizados para ajuste dos dados, a grande variedade de fornecedores desses dispositivos no mercado e o rápido crescimento de trabalhos realizados no âmbito desse assunto a partir do ano de 2015.

Apesar dos esforços estabelecidos nos estudos de sensores de baixo custo, seja com o uso de câmaras ambientais ou avaliações em campo, ainda se carece de um protocolo padronizado internacionalmente para testar esses sensores, dificultando a comparação dos diferentes resultados encontrados (Collier-oxandale et al., 2020; EPA, 2019; Karagulian et al., 2019a; Papapostolou et al., 2017; Spinelle; Aleixandre; Gerboles, 2013; Williams et al., 2014a). Devido a essa situação, vários projetos e outros estudos têm sido desenvolvidos nesse âmbito envolvendo organizações governamentais, grupos de pesquisa, prefeituras e grupos de ciências comunitárias, todos buscando entender como os sensores de baixo custo podem ser usados (Lewis; Schneidemesser; Peltier, 2018). De forma resumida, alguns programas de avaliação de sensores que estão em andamento são: *South Coast Air Quality Management District* (SCAQMD)(AQMD, 2019), *Air Quality Sensor Performance Evaluation Center* (AQ-SPEC) (AQ-SPEC, 2019), *European Union Joint Research Centre* (EU JRC) (Karagulian et al., 2019b); U.S. *Environmental Protection Agency* (EPA)(Williams et al., 2014a, 2014b, 2018), *European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability* (EuNetAir) (EUNETAIR, 2020), *China Ministry of Environmental Protection* (MEP)(Williams et al., 2018), *European Committee for Standardization* (CEN) – *Working Group 42*(CEN, 2019), *American National Standards Institute*(ANSI, 2019), *American Society for Testing and Materials* (ASTM)(ASTM, 2018), além de inúmeros agências de proteção ambiental no mundo (AQICN, 2019) e de estudos independentes citados subsequentemente e ao longo do texto, incluindo relatórios e

artigos. Em todos os casos, os resultados das análises dos sensores são específicos para cada fabricante e modelo (Lewis; Schneidmesser; Peltier, 2018).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

O capítulo se divide na descrição dos materiais e equipamentos, na metodologia laboratorial aplicada que inclui as calibrações dos analisadores de referência e baixo custo, bem como, o protocolo aplicado para avaliação de parâmetros de desempenho em sensores de baixo custo.

### **4.1. Materiais e equipamentos**

#### **4.1.1. Misturas gasosas, gás zero e multicalibrador utilizados para geração de atmosferas**

As atmosferas de gás analisadas nesse trabalho são o monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>) por se tratarem de compostos frequentemente avaliados em programas de qualidade do ar e também por serem descritos pela Resolução CONAMA 491/2018 (CONAMA, 2018). Tais atmosferas são geradas a partir das misturas gasosas especiais fornecidas por White Martins Gases Industriais Ltda., à exceção do ozônio que é obtido por geração descrito subsequentemente. Todos os cilindros possuem balanço em N<sub>2</sub> e concentrações obtidas pelo método gravimétrico. A concentração do cilindro é rastreável a massas padrões conforme certificado de calibração da RBC – INMETRO nº M-61674/19 e 61675/19, com incerteza de medição em um nível de confiança de 95%. As especificações dos gases utilizados estão descritas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Especificações dos gases utilizados nesse trabalho.

<b>Gás</b>	<b>Concentração teórica (ppm)</b>	<b>Concentração certificada (ppm)</b>	<b>Incerteza Medição (%)</b>
<b>CO</b>	2500	2489	±1,85
<b>SO<sub>2</sub></b>	20	20	±1,80
<b>O<sub>3</sub>*</b>	Variável 10 ppb –LPM** a 6ppm-LPM**	-	±1,00% FS ***

\* Obtido através do gerador interno de O<sub>3</sub> do multicalibrador modelo 146i.

\*\* LPM- Litros por minuto.

\*\*\* FS-Full-scale .

Conectado aos gases citados na tabela 4.1, é utilizado um equipamento de geração de gás zero (111iQ, marca ThermoScientific) adequado para o fornecimento de gás livre de poluentes. Tal equipamento utiliza um compressor externo e pode operar com vazões de até 20 L/min a pressão de 30 psi. De forma geral, funciona da seguinte maneira: O ar ambiente entra no compressor, onde é elevado a uma pressão de 80 a 90 psi. A saída do compressor contém um filtro e um regulador de pressão, onde a pressão é reduzida para 70 psig. Quando o ar comprimido entra no equipamento é ainda mais reduzido à pressão final de 10 a 30 psi. Após esse ar passa por uma coluna de Purafil (permanganato de potássio em alumina) que oxida NO a NO<sub>2</sub> e por uma coluna de carvão ativado que remove NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e hidrocarbonetos. Após, em um reator (modelo 1150, marca Thermo Scientific) o ar é aquecido a 350°C sobre uma superfície catalítica que oxida CO em CO<sub>2</sub> e qualquer restante de hidrocarbonetos, incluindo metano (Thermo Scientific, 2017, 2019).

Um multicalibrador (146IQ, marca Thermo Scientific) é empregado para obter uma diluição mais precisa dos gases utilizados durante calibrações e experimentos. Para tanto, este equipamento utiliza controladores de fluxo de massa para monitorar o fluxo de gases e ar zero, e possui uma câmara de PTFE (politetrafluoretileno, conhecido comercialmente como Teflon) para obter uma mistura completa dos dois componentes (gás de interesse e ar zero) no nível de concentração desejado. Além disso, o multicalibrador possui um gerador de ozônio interno, denominado de ozonizador, que produz ozônio padrão através da exposição do ar à luz a 185 nm. O nível de ozônio pode ser alterado variando a intensidade da lâmpada e variando o fluxo de ar zero. A concentração mínima e máxima capaz de ser gerada



por esse equipamento é de 10ppb e 6ppm a cada L/min, respectivamente (Thermo Scientific, 2020a). Todas concentrações de ozônio geradas são lidas por um fotômetro com precisão de 1ppb, presente também no multicalibrador. Todos equipamentos descritos nessa seção 4.1.1 estão ilustrados na figura 4.1



Modelo iQ Series 146  
Multi-Gas Calibrator

Modelo 1150  
CO Reactor

Modelo iQ Series 111  
Zero Air Supply

Figura 4.1 Módulo de controle e diluição (iQ 146), purificador do ar (1150) e gerador de ar zero (iQ 111).

#### 4.1.2. Analisadores de gases Thermo Scientific – Série I e IQ

Os analisadores de bancada da marca Thermo Scientific, ilustrados na figura 4.2, possuem certificações pela EPA como métodos de referência - *Federal Reference Method* (FRM) e, por essa razão, foram escolhidos para serem os analisadores de comparação das concentrações com os sensores de baixo custo em todas as medições realizadas. Todas as especificações desses analisadores de referência como modelo, princípio de detecção, limite de detecção, tempo de resposta e vazão de amostra estão descritas na tabela 4.2 Informações da calibração realizada, inicialmente, pelo técnico que instalou os analisadores de gases Thermo Scientific estão descritas no anexo A.

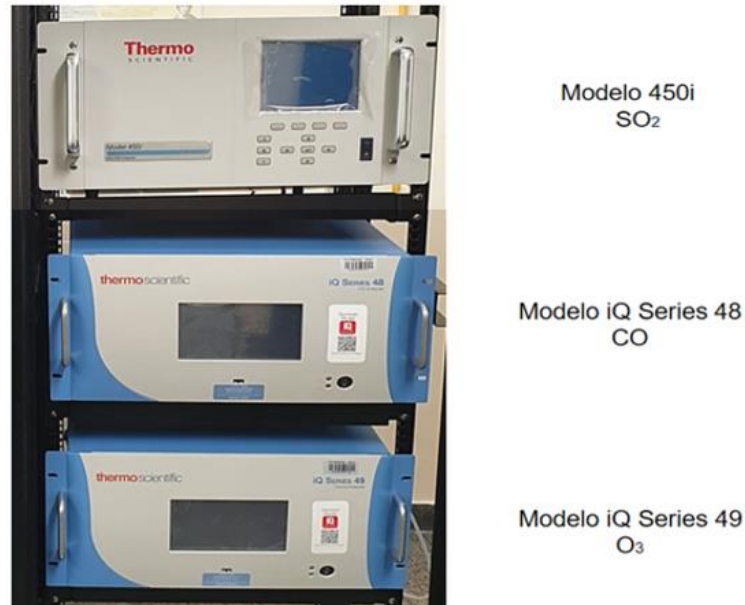


Figura 4.2 Analisadores Thermo Scientific para os componentes gasosos constituídos por SO<sub>2</sub>, CO e O<sub>3</sub>.

Tabela 4.2 Especificações dos analisadores de bancada Thermo Scientific (Thermo Scientific, 2015, 2020b, 2020c)

Gás	Modelo	Princípio de detecção	Limite de detecção	Tempo resposta (s)	Vazão aproximada de amostra (L/min)
SO <sub>2</sub>	450i	Fluorescência*	6,0 ppb	80	1,0
CO	48i	NDIR*	0,04 ppm	60	1,0
O <sub>3</sub>	49i	UV*	0,50 ppb	20	1 - 3

\*Princípios de detecção descritos no apêndice A e nos manuais dos equipamentos disponível nas referências

#### 4.1.3. Câmara climática

A câmara climática ICH 260L da marca Mermmert (figura 4.3) foi utilizada nesse trabalho nos experimentos que demandavam variação de temperatura superior ou inferior daquela encontrada no meio ambiente (20°C). Esse equipamento é capaz de operar em uma faixa de trabalho de 0 a 60°C na ausência de umidade e de +10 a 60°C com a presença de umidade (figura 4.4). Possui dois sensores PT100 com acurácia de 0,1°C. A umidificação é dada pela geração de vapor quente, ajustável no intervalo de 10-80% de umidade relativa com acurácia de 0,5%. A circulação de ar forçada dentro desse equipamento pode ser ajustada de 10 a 100% de intensidade. É confeccionada em aço inoxidável, possui volume interno de 256 L com 640 x 800 x

500 mm e dimensões externas de 824 x 1552 x 685 mm, respectivamente para largura x altura x profundidade (Mettmert, 2021).



Figura 4.3 Câmara Climática (ICH260L – Memmert) utilizada nos experimentos que demandam variação de temperatura.

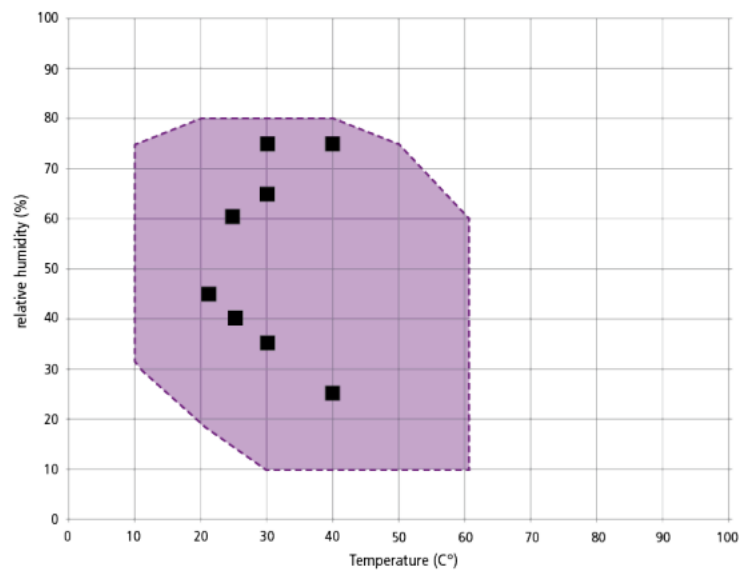


Figura 4.4 Faixa de trabalho para os diferentes valores de temperatura e umidade (Mettmert, 2021).

#### 4.1.4. Serpentina

A serpentina, demonstrada na figura 4.5, foi utilizada nesse trabalho especialmente nos ensaios que envolviam variação de temperatura superior ou inferior daquela encontrada no meio ambiente (20°C). Foi fabricada de aço inoxidável

AISI 304 com diâmetro interno de  $\frac{1}{4}$ ' e 20 metros de comprimento. Apesar do valor da condutividade térmica desse material não ser elevada ( $K \sim 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  (Incropera et al., 2008)), ele não deve apresentar reatividade com sistema nem com os gases que circulam em seu interior, seja pela presença de reações e/ ou interações indesejáveis ao processo.



Figura 4.5 Serpentina utilizada para os experimentos que demandam variação de temperatura.

#### 4.1.5. Câmara para medição de temperatura

A câmara de Teflon foi projetada para que o sensor de temperatura e umidade (Transmissor RHT P10, marca Novus) pudesse ser acoplado, de forma a realizar a medição da temperatura dos gases, antes que tais entrassem em contato com os sensores de baixo custo e os analisadores de referência. Essa câmara apresenta altura de 11,5 cm, volume interno de aproximadamente 0,145 L e espessura de parede com 1 cm. O sensor acoplado, conta com *o-ring* que garante a vedação, e realiza leituras na faixa de medição de  $-40$  a  $120^\circ\text{C}$  de temperatura e 0 e 100% de umidade relativa, com sinais de saída de 4 a 20mA. Os dados adquiridos por esse sensor são transmitidos para um *data logger* (LogBox Wi-Fi, marca Novus). Todos materiais e equipamentos citados nesse parágrafo são demonstrados na figura 4.6.

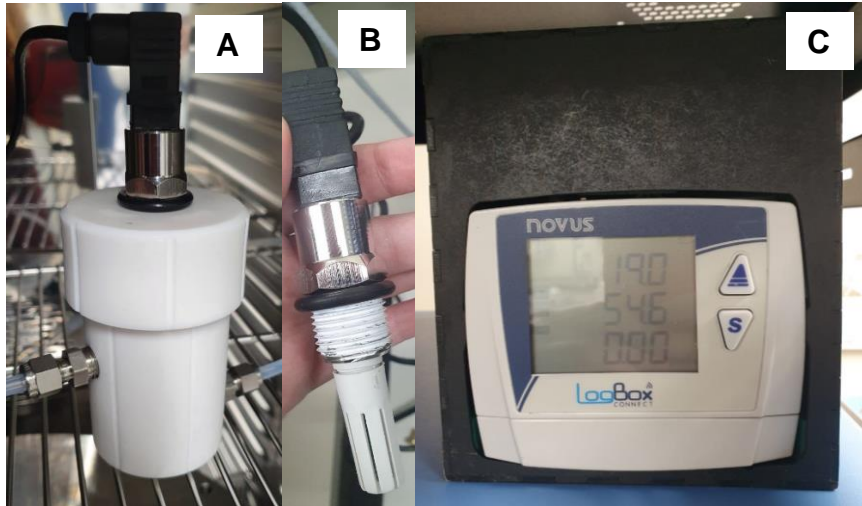


Figura 4.6 Câmara com sensor acoplado para a análise de temperatura e umidade relativa dos gases em avaliação. (B) Transmissor RHT P10. (C) LogBox Wi-Fi.

#### 4.1.6. Câmara interna

Buscando obter um ambiente inerte, a construção da câmara (corpo e tampa) foi realizada utilizando aço AISI 304 com vedação efetuada com anel de viton (*o-ring*). Apresenta caráter cilíndrico com volume interno de aproximadamente 19,25L. A tampa possui um orifício para entrada, saída e *venting* para os gases analisados através de tubulações de PFA (poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter)) com 1/4" e 1/8" de diâmetro externo e interno, respectivamente. Todas peças acoplados ao reator possuem rosca do tipo NPT, ideal para lidar com gases. A câmara de teste construída é demonstrada na figura 4.7.



Figura 4.7 Câmara interna onde o monitor de baixo custo foi acondicionado para a calibração e a avaliação de parâmetros de desempenho dos seus sensores de baixo custo.

#### 4.1.7. Sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid)

O monitor de qualidade do ar avaliado nesse trabalho é o DR1000L (Scentroid) o qual possui sensores de baixo custo eletroquímicos (amperométricos) e é ilustrado na figura 4.8. As características dos sensores presentes nesse monitor estão descritas, resumidamente, no quadro 4.1. Demais informações a respeito desses sensores podem ser obtidas no anexo B e C, que remetem ao material enviado pelo fabricante a respeito das características do sensor. O monitor realiza leituras das concentrações dos componentes gasosos em tempo real por cerca de 3 horas consecutivas, e também registra informações contínuas de temperatura (0 a 45°C), umidade relativa (0 a 90% UR). A vazão de sucção é de aproximadamente 4-5 L/min. Apesar das diferentes possibilidades de comunicação, com o uso de antenas para comunicação com o receptor local ou envio para nuvem (conexão via internet) (Scentroid, 2016, 2017), os dados desses monitores, adquiridos a cada 10 segundos, foram obtidos exclusivamente via gravação em cartão de memória SD.



Figura 4.8 Monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid).

Quadro 4.1 Sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) avaliados (Scentroid, 2017, 2018).

<b>CO</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensor do tipo eletroquímico para detecção de monóxido de carbono</li> <li>• Limite de detecção máximo- mínimo: 100 ppm – 0,03 ppm</li> <li>• Resolução: 0,01 ppm</li> <li>• Sensibilidade cruzada requerida: Não indicada</li> <li>• Sensibilidade cruzada recomendada: H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></li> <li>• Tempo de resposta (t<sub>90</sub>): 40 segundos (de 0,03 a 100ppm)</li> </ul>
<b>O<sub>3</sub></b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensor do tipo eletroquímico para detecção de ozônio</li> <li>• Limite de detecção máximo- mínimo: 0,5 ppm – 1ppb</li> <li>• Resolução: 1ppb</li> <li>• Sensibilidade cruzada requerida: Cl<sub>2</sub></li> <li>• Sensibilidade cruzada recomendada: H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub></li> <li>• Tempo de resposta(t<sub>90</sub>): 30 segundos (de 1ppb a 0,5ppm)</li> </ul>
<b>SO<sub>2</sub></b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensor do tipo eletroquímico para detecção de dióxido de enxofre</li> <li>• Limite de detecção máximo- mínimo:1ppm – 0,01 ppm</li> <li>• Resolução: 0,001 ppm</li> <li>• Sensibilidade cruzada requerida: NO<sub>2</sub></li> <li>• Sensibilidade cruzada recomendada: Não indicada</li> <li>• Tempo de resposta (t<sub>90</sub>): 20 segundos (de 0,01 ppm a 1ppm)</li> </ul>

## **4.2. Metodologia de calibração e avaliação de desempenho empregando o sistema construído**

### **4.2.1. Esquema geral do sistema construído para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo em âmbito laboratorial**

As etapas do sistema construído e utilizado nesse trabalho para a calibração e a avaliação de sensores de baixo custo estão ilustradas de forma resumida na figura 4.9. Nessa estratégia metodológica, todos os gases poluentes e ar

zero passam pelo multicalibrador para geração de atmosferas com concentrações conhecidas e vazões controladas. Em seguida o fluxo de componentes gasosos avança por tubulações de PFA (poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter)) para a serpentina e após para a câmara de teflon com o sensor RHT P10 acoplado (etapas adicionais aplicadas somente para os testes de influência da variação de temperatura) e em seguida para a o interior da câmara interna (alocada dentro da câmara climática). No interior dessa, uma parcela do fluxo se direciona para os sensores de baixo custo do DR1000L (Scentroid) (alocado dentro da câmara interna), e a outra fração se desloca para a análise nos analisadores de referência FRM - Thermo Scientific (fora da câmara interna). A sobre pressão do sistema é liberada pelo próprio multicalibrador através do “*dump*” e os gases poluentes já analisados, tanto pelo monitor de baixo custo como também pelo analisador de referência, são evacuados para o “*venting*”. Ambas saídas são localizadas para o ambiente externo com a presença de um filtro contendo o eliminador de odor comercial *Odormix SP* para retenção dos gases poluentes. É importante ressaltar que, de forma preliminar a aplicação dessa metodologia, um fluxo de ar zero é ligado no sistema para realização da “lavagem” das tubulações, e assim, assegurar que não há nenhum resquício de gases poluentes que possam interferir nos dados obtidos. A vazão utilizada foi padronizada em 10 L/min, que é superior ao somatório da vazão succionada pelo analisador de referência e baixo custo. Com essa sobre pressão, garante-se que o monitor de baixo custo e analisador de referência analisaram a concentração gerada e não uma atmosfera de retorno do *venting*.

O procedimento, de uma forma geral, consiste na comparação entre os resultados obtidos com os sensores de baixo custo DR1000L (Scentroid) e os analisadores de referência FRM série I e IQ utilizados (Thermo Scientific) para a análise de uma mesma concentração de um gás de interesse. Desta forma, essa metodologia laboratorial consegue avaliar a confiabilidade dos dados adquiridos por esses sensores de baixo custo.



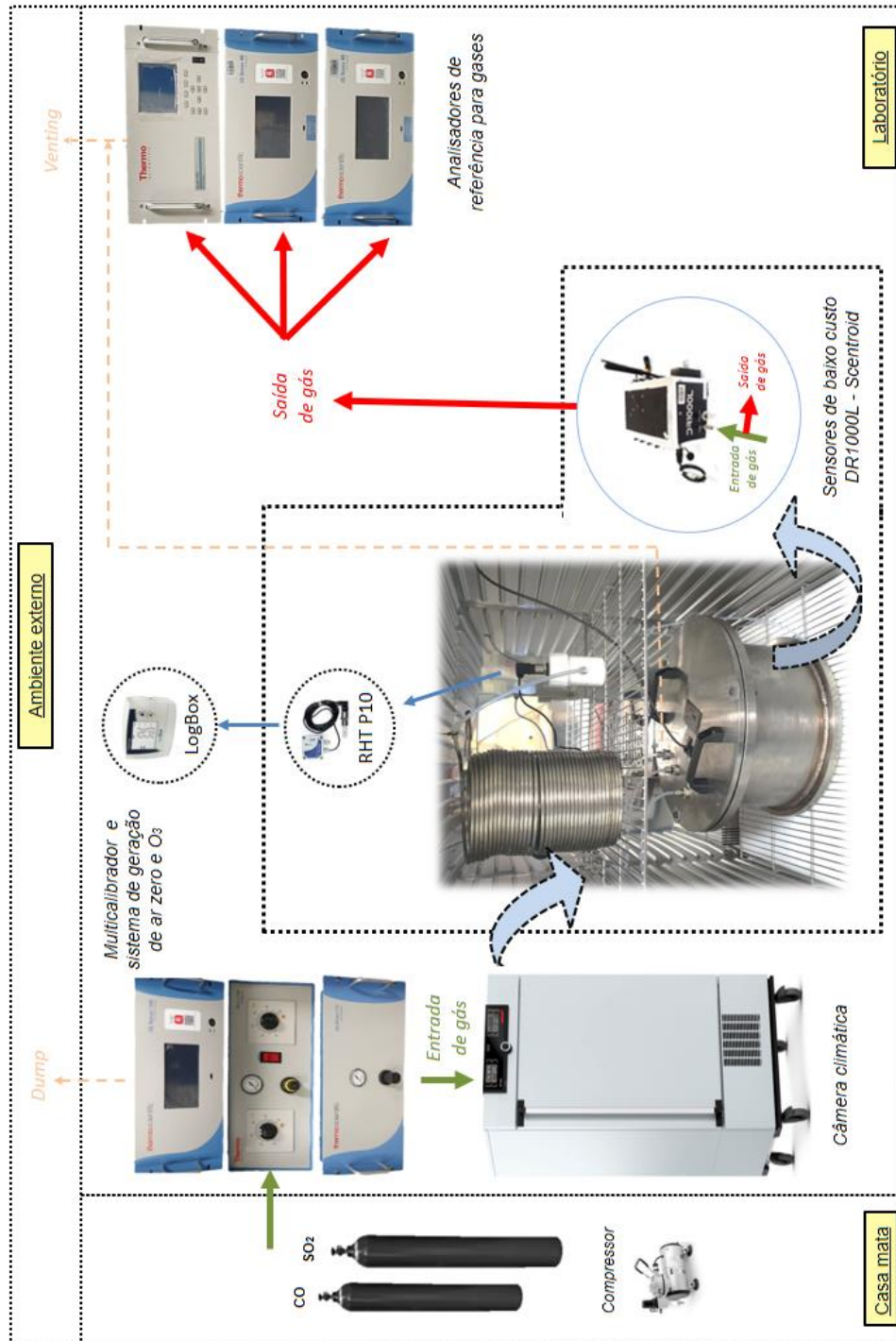


Figura 4.9 Panorama geral das fases empregadas nesse trabalho.

#### 4.2.2. Calibração dos analisadores de referência

Para que a comparação descrita anteriormente seja realizada com confiabilidade, deve-se garantir que os analisadores de referência utilizados apresentem calibrações em concordância com as concentrações das atmosferas estipuladas. Essas calibrações são realizadas conectando o multicalibrador

diretamente ao analisador de interesse e, após, aplicando atmosferas com 5 concentrações diferentes (0, 20, 40 60 e 80% da máxima concentração da curva de calibração) para a realização de uma calibração multiponto. Desta maneira, todos os analisadores de referência Thermo Scientific foram previamente calibrados pelo fornecedor conforme anexo A. Entretanto, por necessidade, realizou-se a recalibração dos gases O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> para adequação das concentrações demandadas para esse trabalho. Sendo assim, as calibrações vigentes para os ensaios desse estudo apresentaram as concentrações descritas na tabela 4.3, sendo CO a calibração multiponto realizada pelo fabricante e O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> realizadas em laboratório.

A fim de avaliar a qualidade da calibração vigente, testes periódicos do desempenho dos analisadores de referência foram realizados através da medida do branco (ar zero) e do *span* (amostra com 80% da máxima concentração da curva de calibração). A calibração realizada por esse método é aceita se os valores ajustados não apresentarem variações maiores que 2% do valor desejado (anexo A). Caso isso ocorrer, é necessário realizar novamente uma calibração multiponto completa.

Tabela 4.3 Concentrações utilizadas para calibração dos analisadores de referência Thermo Scientific.

<b>Escala de concentração</b>	<b>CO (ppm)</b>	<b>O<sub>3</sub> (ppm)</b>	<b>SO<sub>2</sub> (ppm)</b>
<b>0%</b>	0	0	0
<b>20%</b>	10	0,06	0,06
<b>40%</b>	20	0,12	0,12
<b>60%</b>	30	0,18	0,18
<b>80%</b>	40	0,24	0,24

#### 4.2.3. Avaliação do sistema construído para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo em âmbito laboratorial

Conhecer o sistema construído e os analisadores de referência utilizados como padrão de leitura das atmosferas geradas é de extrema importância para que os ensaios de avaliação de parâmetros de desempenho e calibração de sensores de baixo custo sejam iniciados. Desta forma garante-se que grandes flutuações e incertezas não estão relacionados aos erros de construção do sistema ou dos

analísadores de referêncía. Para tanto, realiza-se ensaios iniciais a fim de avaliar a capacidade desse sistema em produzir atmosferas estáveis e repetíveis em níveis de concentrações baixas, médias e altas (tabela 4.4), por um tempo de análise mínimo de 30 minutos.

Tabela 4.4 Níveis de concentrações estudadas para avaliação da capacidade do sistema de produzir concentrações estáveis.

	CO	O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
Nível de concentração	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Baixo	2,0	0,052	0,038
Médio	10,0	0,128	0,153
Alto	30,0	0,281	0,248

A partir desses ensaios iniciais, estimou-se a precisão, *bias* e acurácia dos dados obtidos pelos analisadores de referêncía após as atmosferas gasosas, geradas pelo multicalibrador (tabela 4.4), percorrerem todo o sistema construído. Para tanto aplicou-se as equações 4.1, 4.2 e 4.3 que indicam, respectivamente, os cálculos de precisão ( $P$ , %) (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016), *bias* ( $B$ , ppm) (Collier-Oxandale et al., 2020; Miller; Miller, 2005; University of Tartu, 2021; Williams et al., 2014a) e acurácia ( $A$ , %) (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016).

$$P (\%) = \left(1 - \frac{\sqrt{\sum(R-\bar{R})^2}}{n\bar{R}}\right) * 100 \quad (4.1)$$

$$B = \bar{R} - C_T \quad (4.2)$$

$$A(\%) = \left(1 - \frac{|\bar{R}-C_T|}{C_T}\right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde, em dada concentração,  $R$  se refere aos dados obtidos pelos analisadores de referêncía,  $\bar{R}$  é a mediana dos dados obtidos pelos analisadores de referêncía,  $n$  representa o número de medições realizadas e  $C_T$  a concentração teórica aplicada no multicalibrador.

#### 4.2.4. Calibração dos sensores de baixo custo

A calibração de sensores de baixo custo é uma etapa muito importante para que os sensores apresentem a confiabilidade necessária durante sua aquisição de dados. Essa etapa deve ser realizada individualmente de forma a garantir que não haja nenhuma interferência gasosa externa. Cada sensor possui uma curva característica que define a resposta do sensor a um determinado estímulo. De forma geral, um sensor idealmente calibrado é aquele que apresentará uma mesma saída para um mesmo estímulo de entrada (Cui et al., 2021).

A calibração de cada um dos sensores do monitor DR1000L (Scentroid) se procedeu na presença simultânea dos sensores de baixo custo, com obtenção de dados em milivolt (sinal base), e do analisador de referência, com saída de dados em ppm, emprega-se diferentes atmosferas com concentrações descritas na tabela 4.5. A mudança da saída de dados em ppm para o sinal base em mV nos sensores de baixo custo ocorre conforme procedimento estabelecido no manual da fabricante, que indica fixar, no arquivo de inicialização presente no monitor DR1000L (Scentroid), os valores de 0 e 1 para os campos zero e sensibilidade, respectivamente. Tendo isso, plota-se um gráfico constituído pela mediana dos resultados obtidos anteriormente para o analisador de referência em ppm (abscissa) e de baixo custo em mV(ordenada). A curva linear obtida por esse gráfico indicará o valor adequado de sensibilidade pela inclinação, e o valor do zero pela intercepção. A partir disso, substitui-se esses valores no arquivo de inicialização do monitor de baixo custo e ele passará a estar calibrado para utilização na temperatura no qual esse procedimento foi realizado (no caso desse trabalho 20°C). A fim de melhorar o entendimento desse procedimento, resumiu-se as etapas empregadas na figura 4.10.

O trabalho aplicou duas calibrações definidas como calibração I e calibração II realizadas para atender a qualidade dos dados demandadas durante a avaliação de parâmetros de desempenho descritos nos tópicos subsequentes. Isso ocorreu devido ao último parâmetro de desempenho, dado pela interferência da temperatura (descrito nos tópicos subsequentes), ter sido avaliado posteriormente aos demais. Esse intervalo de tempo não pôde ser evitado pois, foi influenciado pelas restrições vigentes da pandemia de COVID-19.

Tabela 4.5 Atmosferas gasosas aplicadas para calibração dos sensores de baixo custo.

<b>CO (ppm)</b>	<b>O<sub>3</sub> (ppm)</b>	<b>SO<sub>2</sub> (ppm)</b>
2,0	0,052	0,038
5,0	0,077	0,096
10,0	0,128	0,153
15,0	0,179	0,191
30,0	0,281	0,248

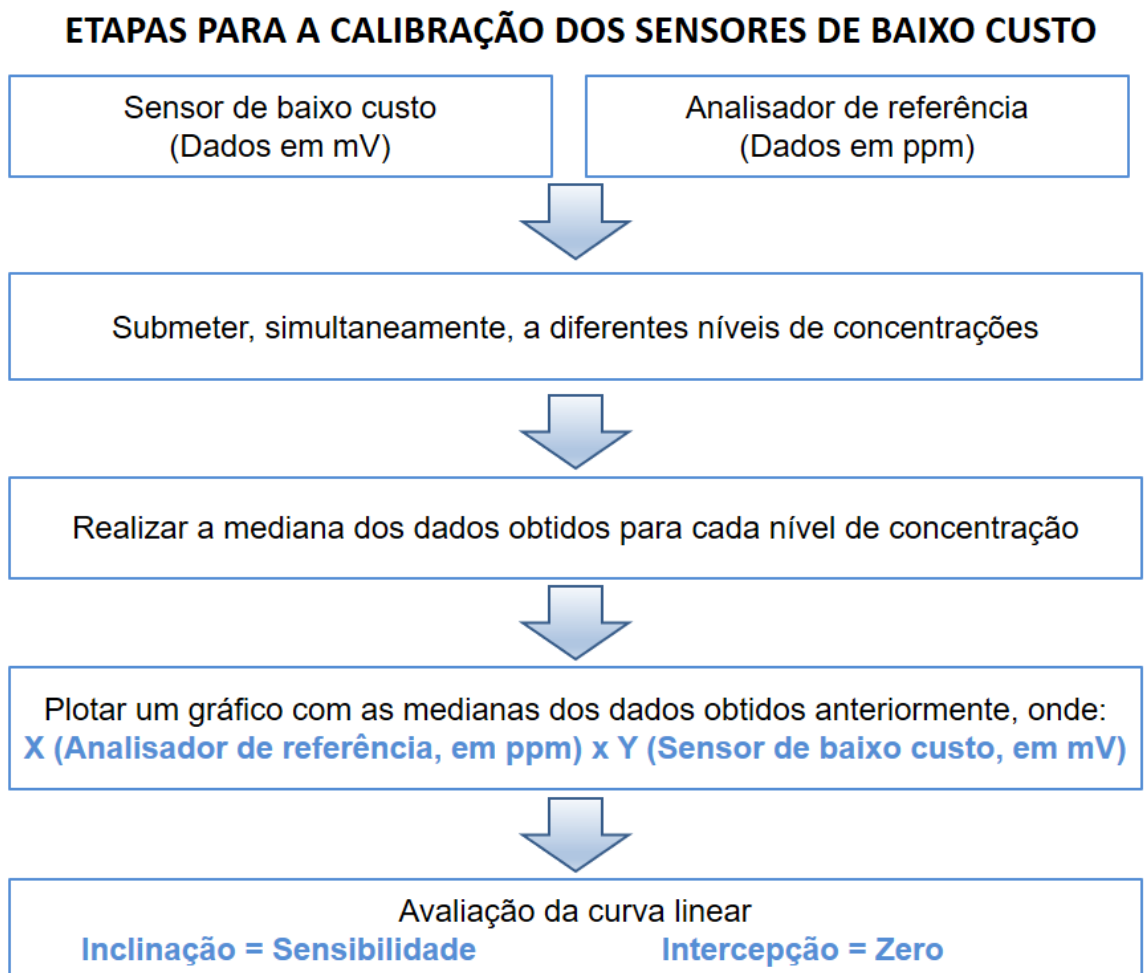


Figura 4.10 Etapas aplicadas nesse trabalho para a realização da calibração de sensores de baixo custo DR1000L (Scentroid)

#### 4.2.5. Avaliação de parâmetros de desempenho em sensores de baixo custo

Os parâmetros de desempenho são avaliados a fim de verificar a confiabilidade dos dados obtidos por sensores de baixo custo. Os parâmetros escolhidos para as análises foram:

1. *Baseline drift*
2. Linearidade
3. Precisão
4. *Bias*
5. Acurácia
6. Tempo de resposta
7. Interferência de outros poluentes
8. Deriva de longo prazo
9. Interferência da temperatura

As metodologias aplicadas para a avaliação dos itens citados anteriormente foram embasadas a partir da compilação de estudos encontrados na literatura. Sendo assim, o item 1 é semelhante Polidori, Papapostolou e Zhang (2016); já o item 2 é baseado Polidori, Papapostolou e Zhang (2016), Cui et al. (2021) e Spinelle, Aleixandre e Gerboles (2013); o 3 se aproxima com o descrito Polidori, Papapostolou e Zhang (2016); 4 baseado no descrito pela Universidade de Tartu (University of Tartu, 2021), Collier-Oxandale et al. (2020), Miller e Miller (2005) e Williams et al. (2014a). o 5 a Polidori, Papapostolou e Zhang (2016); o 6 com Spinelle, Aleixandre e Gerboles (2013) e Williams et al. (2014a); O 7 a partir do descrito por Polidori, Papapostolou e Zhang (2016), Spinelle, Aleixandre e Gerboles (2013) e Williams et al. (2014b); o 8 por Spinelle, Aleixandre e Gerboles (2013) e Wei et al. (2018); e o 9 com semelhança pelo realizado por Polidori, Papapostolou e Zhang (2016).

Todos esses parâmetros foram analisados com o sensor já calibrado por esse estudo (calibração I), a exceção da linearidade, que foi avaliada na presença da calibração original e da calibração I realizada nesse trabalho; e da interferência da temperatura que foi avaliada na vigência da calibração II. A descrição com melhor

entendimento dessas etapas de calibração está explanada anteriormente no item 4.2.4. Sendo assim, resume-se para cada parâmetro quais calibrações estavam vigentes: item 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 com calibração I; item 2 com calibração original e calibração I; e item 9 com calibração II.

Em todos os dados foram aplicados o teste de normalidade. Para isso, aplica-se o teste estatístico de Shapiro-Wilk (Shapiro; Wilk, 1965) para o intervalo do número de dados  $n$  com  $4 \leq n \leq 50$ , e de Shapiro-Wilk-Royston para  $12 \leq n \leq 1000$  (Royston, 1982). Os testes indicam, em geral, que os conjuntos de dados não seguem distribuições normais. Assim, optou-se pelo uso da mediana (ao invés da média) como parâmetro de tendência central, pelo fato de ela não ser excessivamente influenciada por valores extremos (*outliers*), além da média ser característica estatisticamente inerente de conjuntos de dados que são adequadamente descritos por uma distribuição normal.

#### 4.2.5.1. *Baseline drift*

O desvio da linha de base, mais comumente encontrado na literatura com o termo *baseline drift*, é avaliado a partir da exposição dos sensores de baixo custo a uma atmosfera livre de poluentes (ar zero) por um período de tempo de, no mínimo, 30 minutos a uma temperatura ambiente de 20°C. Sendo assim, consegue observar a existência da ocorrência de algum desvio, seja ele, positivo ou negativo, da resposta que deveria ser zero.

#### 4.2.5.2. Linearidade

Um experimento típico para avaliação da linearidade consiste no aumento da concentração do poluente alvo da linha de base até os estágios de concentrações pré-definidas (tabela 4.6). Após, a concentração do poluente alvo é mantida até o alcance de um sinal estável. Uma função característica de linearidade é dada por  $y = a \cdot x + b$  onde  $x$  e  $y$  são a concentração em partes por milhão (ppm) do analisador de referência e do sensor de baixo custo, respectivamente. Esse ensaio foi realizado em temperatura ambiente de 20°C.

Tabela 4.6 Níveis de concentrações aplicadas para avaliação da linearidade.

<b>CO</b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>SO<sub>2</sub></b>
<b>(ppm)</b>	<b>(ppm)</b>	<b>(ppm)</b>
2,0	0,052	0,038
5,0	0,077	0,096
10,0	0,128	0,153
15,0	0,179	0,191
30,0	0,281	0,248

A correlação linear foi avaliada a partir do valor obtido pelo coeficiente de determinação ajustado ( $R_{ADJ}^2$ ), que é definido pela equação 4.4, onde  $n$  é o número de pontos utilizados e  $p$  é o número de parâmetros ajustados (nesse caso,  $p=2$ , por se tratar da avaliação de um modelo linear) (Devore, 2006; Montgomery; Runger, 2012). O valor teórico  $R_{ADJ}^2 = 1$  representa uma concordância perfeita entre os sensores e as leituras dos analisadores de referência (FRM), enquanto um valor de 0 indica uma completa falta de correlação (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016).

$$R_{ADJ}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-p} \cdot (1 - R^2) \quad (4.4)$$

O coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), dada na equação 4.5 foi, adicionalmente calculado, a fim de medir o grau e a direção da correlação entre duas variáveis. Sendo assim, quando esse coeficiente é igual a 1 ( $r = 1$ ) significa que existe uma correlação positiva e perfeita entre os dois sensores; quando é igual a -1 ( $r = -1$ ) ocorre uma correlação negativa e perfeita entre os dois sensores, de forma que quando uma variável aumenta a outra, por consequente, diminui; já quando é zero ( $r = 0$ ) sugere que as variáveis não estão correlacionadas linearmente entre si (Devore, 2006; Montgomery; Runger, 2012). Ressalta-se que, para o cálculo desse coeficiente, deve-se garantir que os resíduos em relação à reta de ajuste não tenham indicação de não terem sido extraídos de uma distribuição normal.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum(x_i - \bar{x})^2)(\sum(y_i - \bar{y})^2)}} \quad (4.5)$$



Onde  $x_i$  são os valores assumidos pela variável independente,  $\bar{x}$  é a média aritmética dos valores de  $x_i$ ,  $y_i$  são os valores assumidos pela variável dependente e  $\bar{y}$  é a média aritmética dos valores de  $y_i$ .

O teste de hipóteses da correlação linear de Pearson ( $t_0$ ) dada pela equação 4.6, calcula a probabilidade de a correlação ter ocorrido ao acaso. Estatisticamente, nesse caso, a hipótese nula ( $H_0$ ) e a hipótese alternativa ( $H_1$ ) remetem que, respectivamente, os dados não possuem e possuem correlação linear. Sendo assim, se  $t_0$  calculado for menor que  $t_{\frac{\alpha}{2}, \nu}$  presente na tabela de t de Student ( $t_0 < t_{\frac{\alpha}{2}, \nu}$ ), aceita-se a  $H_0$ . Quando  $t_0 > t_{\frac{\alpha}{2}, \nu}$ , aceita-se a  $H_1$ . O nível de significância desse teste, como em diversos testes de hipótese, é dado pelo valor de  $p$  (matematicamente dado pela área abaixo da curva da distribuição t) que reflete a probabilidade de se observar um valor de  $t_0$  maior ou igual ao encontrado. O nível de incerteza ( $\alpha$ ) aplicado para os testes desse trabalho foi de 5% ( $\alpha = 0,05$ ). Sendo assim, se  $p < \alpha$  se aceita a  $H_1$ , enquanto que  $p > \alpha$  aceita-se a  $H_0$  (Devore, 2006; Montgomery; Runger, 2012).

$$t_0 = r \cdot \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}} \quad (4.6)$$

#### 4.2.5.3. Precisão

A precisão é avaliada a partir da medição das concentrações das atmosferas descritas anteriormente na tabela 4.6 e na presença de temperatura ambiente de 20°C. A precisão do sensor (P) é expressa porcentagem pela equação 4.7.

$$P (\%) = \left(1 - \frac{\sqrt{\Sigma(x-\bar{x})^2}}{\bar{X}}\right) * 100 \quad (4.7)$$

Onde, em dada concentração,  $X$  se refere aos dados obtidos pelos sensores de baixo custo,  $\bar{X}$  é a mediana dos dados obtidos pelos sensores de baixo custo e  $n$  representa o número de medições realizadas.

#### 4.2.5.4. *Bias* (Viés)

O *bias*, com tradução para o português como “viés”, ocorre como um desvio do valor verdadeiro mesmo quando os erros aleatórios são insignificantes. Nesse trabalho o *bias* ( $B$ ) foi avaliado, a 20°C, a partir do emprego das concentrações descritas na tabela 4.6. A equação 4.8 descreve a fórmula do *bias* utilizada, onde  $\tilde{X}$  se refere a mediana dos dados obtidos pelos sensores de baixo custo e  $\tilde{R}$  reporta a mediana dos valores obtidos pelo analisador de referência, ambos nas concentração definidas na tabela 4.6.

$$B = \tilde{X} - \tilde{R} \quad (4.8)$$

#### 4.2.5.5. Acurácia

A acurácia é determinada a partir de experimentos realizados com as concentrações dos poluentes descritos na tabela 4.6 e na presença de temperatura ambiente de 20°C. Sendo assim, em cada período e concentração estabelecido, a mediana dos dados obtidos pelos sensores de baixo custo ( $\tilde{X}$ ) é comparada com os valores obtidos pelo analisador de referência ( $\tilde{R}$ ). A acurácia ( $A$ ) em porcentagem é definida pela equação 4.9.

$$A(\%) = \left(1 - \frac{|\tilde{X} - \tilde{R}|}{\tilde{R}}\right) \cdot 100 \quad (4.9)$$

#### 4.2.5.6. Tempo de resposta

O tempo de resposta é determinado com base no intervalo de tempo que o sensor necessita para atingir 90% do valor da concentração definida ( $t_{90}$ ). Sendo assim, um ensaio é dado pela mudança abrupta do nível de concentração, denominada de tempo de subida (tabela 4.7). As curvas geradas por esses dados foram modeladas a fim de estimar com maior precisão o  $t_{90}$ . Esse teste foi realizado em duplicata para todos os gases analisados na presença da temperatura ambiente de 20°C.

Tabela 4.7 Concentrações utilizadas para os ensaios de tempo de resposta.

	Concentração para tempo de subida (ppm)
CO	0 – 30,0
O <sub>3</sub>	0 - 0,281
SO <sub>2</sub>	0 - 0,248

#### 4.2.5.7. Interferência de outros poluentes

A determinação da influência da atmosfera de outros gases poluentes sobre o sinal de um sensor de um gás de interesse é efetuada nesse etapa para todos os sensores avaliados a uma temperatura ambiente de 20°C. Sendo assim, os ensaios são realizados de forma que os sensores a serem analisados são colocados em contato com atmosferas de gases diferentes das quais foram construídos. Em outras palavras, um sensor projetado para a leitura de um gás A é colocado na presença de um gás B em diferentes faixas de concentração, verificando a influência dessas nos dados obtidos. As concentrações aplicadas para esses ensaios foram as mesmas descritas na tabela 4.4. Se ocorrer interferências aplica-se as concentrações da tabela 4.6. A partir disso, consegue-se avaliar qualitativamente o aumento das flutuações no sinal do sensor em análise e, quantitativamente, quando houver correlação linear dos dados entre si, empregando de forma análoga a estatística descrita em 4.2.5.2 que aplica o  $R_{ADJ}^2$ ,  $r$  e  $t_0$ .

#### 4.2.5.8. Deriva de longo prazo

A deriva de longo prazo foi efetuada a partir das medições em diferentes níveis de concentrações, determinadas na tabela 4.8, pelo tempo mínimo de 10 minutos e em temperatura ambiente de 20°C. Esses ensaios foram repetidos em intervalos aproximados de 15 em 15 dias e em iguais condições até a verificação de um desvio significativo de sensibilidade ou acurácia dos dados em relação aos obtidos pelo analisador de referência. Esse desvio foi avaliado a partir da acurácia dos dados obtidos pelos sensores de baixo custo em relação aos analisadores de referência e através da variação da sensibilidade obtida, simplificada, a partir das curvas lineares das três concentrações utilizadas nessa etapa.

Tabela 4.8 Concentrações das atmosferas gasosas de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> utilizadas para avaliação da deriva de longo prazo.

<b>CO</b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>SO<sub>2</sub></b>
<b>(ppm)</b>	<b>(ppm)</b>	<b>(ppm)</b>
2,0	0,052	0,038
10,0	0,128	0,153
30,0	0,281	0,248

#### 4.2.5.9. Interferência da temperatura

Um sensor é mais útil quando é capaz de ser utilizado em ambientes com condições diferentes e, mesmo assim, obter dados confiáveis. Para tanto, nesse trabalho testou-se os sensores de baixo custo de CO e O<sub>3</sub> na presença de três temperaturas diferentes, de aproximadamente 11, 20 e 31°C e em três níveis de concentração definidas como baixa, média e alta, conforme combinações descritas resumidamente na tabela 4.9. O tempo para cada concentração avaliada foi cerca de 10 minutos. Registra-se ainda que foi observada uma variação de temperatura de até 0,5°C ao longo dos experimentos. A influência da temperatura é determinada pela avaliação da acurácia e sensibilidade. O sensor de SO<sub>2</sub> não pode ser testado nessa etapa pois não apresentava a quantidade demandada de mistura padrão.

Tabela 4.9 Ensaios realizados para a avaliação da influência da temperatura em diferentes concentrações dos sensores de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>.

	<b>Temperatura aproximada (°C)</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
<b>CO</b>	11	2,0
	20	10,0
	31	30,0
<b>O<sub>3</sub></b>	11	0,052
	20	0,128
	31	0,281

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

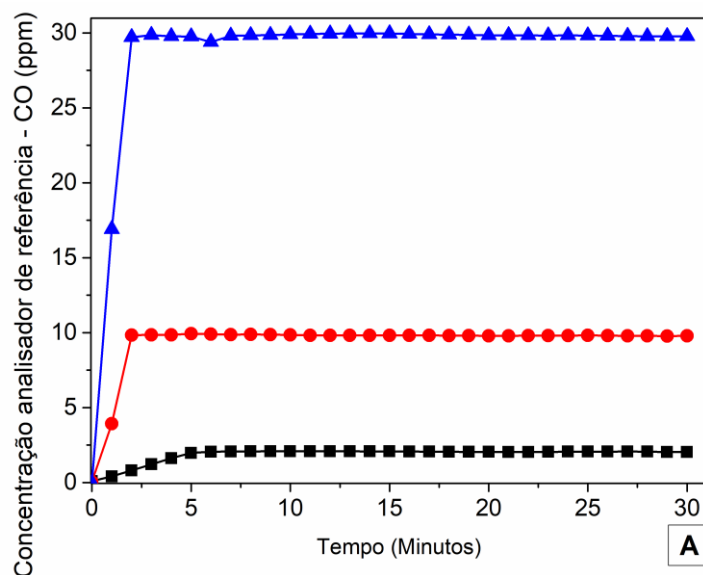
### 5.1. Sistema construído para calibrar e avaliar parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo em âmbito laboratorial

A construção do sistema para avaliação e calibração de sensores de baixo custo foi realizada e é ilustrada na figura 5.1. Ensaios preliminares, com e sem o uso da serpentina e câmara de teflon, não indicaram vazamentos e/ou interferências gasosas externas, certificando que o sistema possui boa vedação de todos os componentes, tubulações e demais ligações envolvidas. Além disso, o sistema construído nesse trabalho foi capaz de gerar atmosferas com concentrações próximas daquelas pré-estipuladas, com respostas relativamente estáveis e repetíveis, ao longo de um período de 30 minutos, em diferentes níveis de concentração definidos no multicalibrador (figura 5.2).



Figura 5.1 Sistema construído para a utilização nos ensaios laboratoriais de calibração e a avaliação de sensores de baixo custo. (A) representa o *layout* externo de todo o sistema e em (B) o interior da câmara climática e a disposição dos equipamentos e materiais utilizados.

As leituras realizadas pelo analisador de referência das atmosferas que circularam pelo sistema construído apresentaram valores de *bias* (viés) extremamente baixos e próximos a zero. A precisão e acurácia apresentaram valores superiores a 99,57% e 97,00%, respectivamente. Esses valores encontrados estão vinculados ao princípio de medição do próprio detector, influências do sistema construído, bem como, da produção das misturas, pelo multicalibrador, que constituem as concentrações das atmosferas. De forma geral, atmosferas com baixa concentração tendem a ser menos controláveis e, portanto, menos precisas e acuradas. Essa tendência é observada para todos os analisadores de referência na tabela 5.1. O ozônio apresentou menor acurácia em todos os níveis de concentração. Isso pode estar vinculado ao fato de que as atmosferas detectadas pelo sensor de O<sub>3</sub> são as únicas geradas pelo ozonizador (presente no multicalibrador) pela exposição do ar à radiação a 185 nm e, não obtidas como os demais gases, que utilizam cilindros de misturas gasosas padrões. Além disso, os menores valores de acurácia podem estar vinculados ao fato do O<sub>3</sub> ser o único gás que não apresenta curva de calibração de tendência linear, e sim polinomial (anexo A), o que acaba dificultando a realização de curvas de calibração a baixos níveis de concentração como as utilizadas nesse trabalho.



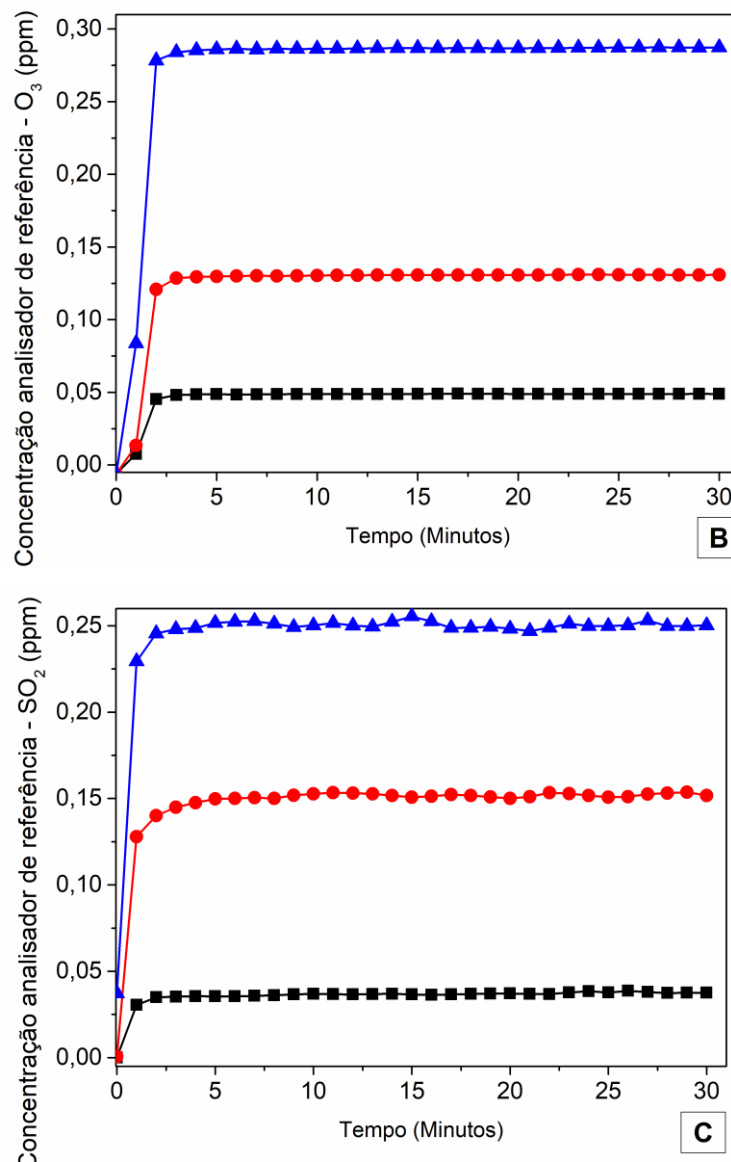


Figura 5.2 Resposta obtida pelos analisadores de referência Thermo Scientific para (A) CO – [2,0; 10,0 ; 30,0 ppm], (B) O<sub>3</sub> - [0,052; 0,128 e 0,281 ppm] e (C) SO<sub>2</sub> – [0,038; 0,153 e 0,248 ppm] após as atmosferas gasosas geradas pelo multicalibrador percorrerem todo o sistema construído.

Tabela 5.1 Precisão, *bias* e acurácia dos dados obtidos pelos detectores dos analisadores de referência após as atmosferas gasosas geradas pelo multicalibrador, em diferentes níveis de concentração aplicados, percorrerem todo o sistema construído.

	<b>Concentração teórica (ppm)</b>	<b>Precisão (%)</b>	<b>Bias (ppm)</b>	<b>Acurácia (%)</b>
<b>CO</b>	2,0	99,81%	0,057	97,16%
	10,0	99,95%	-0,187	98,13%
	30,0	99,95%	-0,137	99,54%
<b>O<sub>3</sub></b>	0,052	99,97%	-0,002	95,88%
	0,128	99,96%	0,003	97,87%

	0,281	99,98%	0,006	97,92%
<b>SO<sub>2</sub></b>	0,038	99,57%	-0,001	97,00%
	0,153	99,85%	-0,001	99,18%
	0,248	99,83%	-0,000	99,97%

## **5.2. Resultados obtidos para os sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid)**

Esse tópico se divide nos resultados obtidos nas calibrações e nos testes de avaliação de parâmetros de desempenho dos sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) para cada gás estudado nesse trabalho: Monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

### **5.2.1. Calibrações realizadas nos sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid)**

A calibração desses sensores de baixo custo, que pertencem ao monitor DR1000L (Scentroid), foram realizadas conforme metodologia descrita em 4.2.4. Conforme já citado, três calibrações foram utilizadas nesse trabalho e, portanto, estão demonstradas na tabela 5.2, sendo: Uma original de fábrica, realizada em  $21,5 \pm 2^\circ\text{C}$  (anexo C) e duas efetuadas por esse estudo, denominadas de calibração I e II, realizadas a  $20^\circ\text{C}$  com variação de aproximadamente  $0,5^\circ\text{C}$  visualizada ao longo do experimento. Verifica-se a perda de sensibilidade entre a calibração I e II para todos os gases analisados. O espaçamento de tempo entre essas duas calibrações realizadas foi de aproximadamente 75 dias e, portanto, ocorreu uma variação de sensibilidade de aproximadamente -26% para CO, -6,8% para O<sub>3</sub> e -6,9% para SO<sub>2</sub>. Também é observável grande diferença na curva obtida na calibração original (feita pelo fabricante a cerca de um ano atrás) e nas realizadas nesse trabalho, o que comprova a necessidade urgente de re-calibração. O gráfico da figura 5.3 reporta a curva obtida para a calibração II do sensor de CO, somente a fim de demonstrar visualmente um exemplo típico de aquisição dessas equações de calibração.



Tabela 5.2 Equações lineares que descrevem o valor de sensibilidade pela inclinação, em mVolt/ppm, e de zero pela intercepção, em mV, do sensor de baixo custo para CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>.

	CO	O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
<b>Calibração de fábrica</b>	$1,570 \cdot x + 606,980$	$505,020 \cdot x + 527,978$	$118,610 \cdot x + 569,877$
<b>Calibração I</b>	$2,934 \cdot x - 0,873$	$1377,464 \cdot x - 0,010$	$88,711 \cdot x - 2,351$
<b>Calibração II</b>	$2,169 \cdot x + 1,043$	$1289,600 \cdot x + 14,767$	$83,011 \cdot x - 7,437$

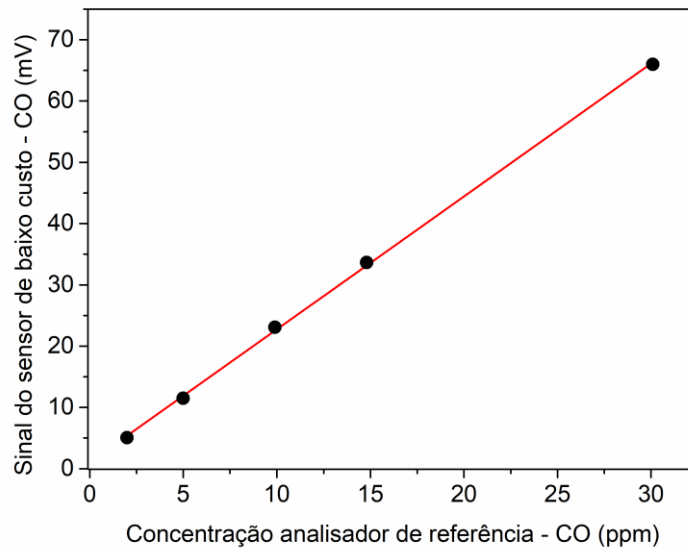


Figura 5.3 Calibração II efetuada e demonstrada, ilustradamente, como exemplo típico de obtenção de equações lineares de calibração.

## 5.2.2. Avaliação de parâmetros de desempenho dos sensores de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid)

### 5.2.2.1. Monóxido de Carbono (CO)

O ensaio realizado para avaliação da linha de base (*baseline drift*) do sensor de CO está descrita na figura 5.4. O sensor apresenta variabilidade notável, mesmo na ausência de concentração de gases poluentes. Esse comportamento é esperado para sensores de baixo custo, pois configuram uma tendência inerente do próprio elemento sensor e do seu princípio de detecção, ou ainda, ao ruído elétrico do conjunto de monitoramento. Particularmente o sensor de baixo custo do monitor DR1000L (Scentroid) apresenta uma configuração de fábrica que suprime a observação de pontos que podem ter ocorrido no eixo negativo e que foram expostos no gráfico como zero. Devido a isso, a avaliação completa da *baseline drift* foi limitada

aos pontos positivos e prejudicada para os cálculos matemáticos, tais como, desvio padrão, média ou ainda mediana, que não puderam ser realizados por não caracterizarem dados verdadeiros e característicos desse sensor. Sendo assim, nesse contexto, não se encontrou nenhuma tendência positiva que seja significativa de atenção e adequação da linha de base.

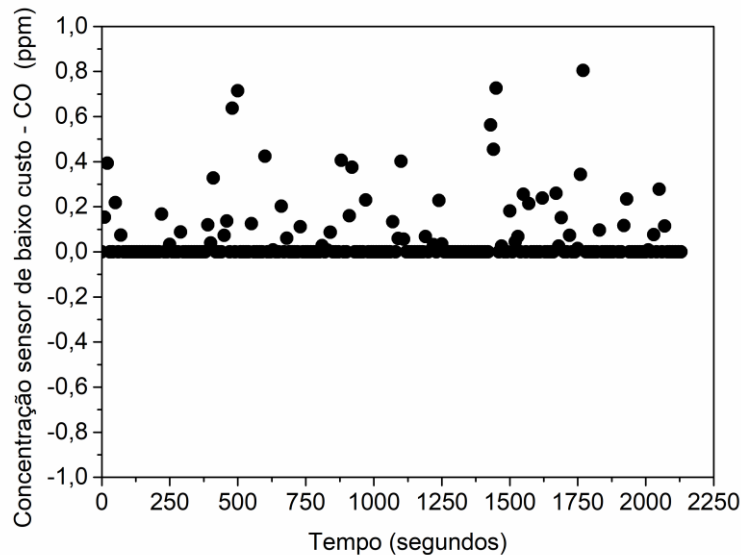


Figura 5.4 Linha de base (*baseline drift*) do sensor de CO pertencente ao monitor DR1000L (Scentroid).

A linearidade do sensor de baixo custo para CO foi avaliada em cinco níveis de concentrações diferentes, definidos em ordem crescente com valores de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 30,0 ppm. Inicialmente, esses testes foram efetuados com os sensores calibrados de fábrica. Após, devido aos resultados obtidos, fez-se necessário a realização de uma nova calibração, denominada de calibração I. Os resultados obtidos nessas duas condições estão descritos a seguir.

Os sensores de baixo custo apresentaram forte correlação linear antes e após a etapa de calibração I, conforme demonstrado pela figura 5.5 em A e B, respectivamente. A tabela 5.3 exhibe as equações e os respectivos valores de coeficiente de correlação ajustado ( $R_{adj}^2$ ), coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) e a probabilidade ( $p$ ) de se observar um valor de  $t_0$  maior ou igual ao calculado, para antes e após o processo de calibração I. Constata-se que o sensor, antes calibração

I, apresentava dados superestimados em relação aos obtidos pelo analisador de referência.

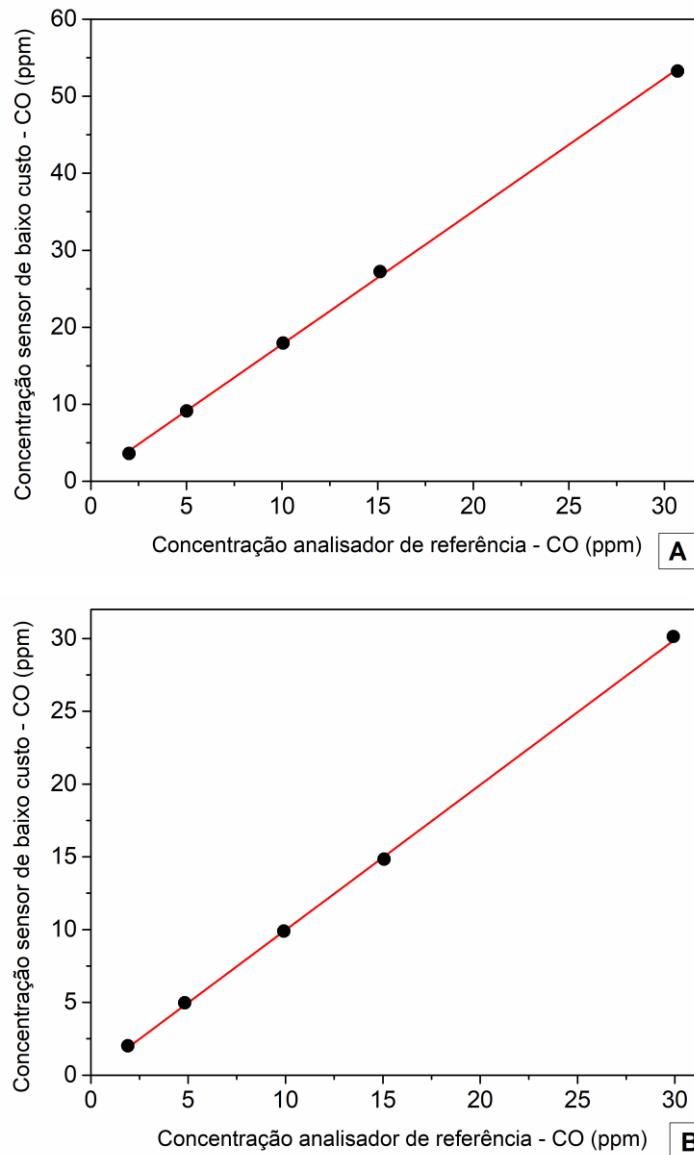


Figura 5.5 Gráficos que demonstram a correlação linear do sensor de baixo custo com o analisador de referência para uma atmosfera de monóxido de carbono (CO) antes (A) e após a etapa de calibração I (B).

Tabela 5.3 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de CO do monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid) antes e após a etapa de calibração I, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e interceptção em ppm.

Avaliação da Linearidade – Sensor de CO – DR1000L		
	Antes da calibração	Após a calibração
<b>Equação</b>	$y = 1,72775 \cdot x + 0,50715$	$y = 0,99779 \cdot x - 0,01408$
$R^2_{adj}$	0,99953	0,99969

<i>r</i>	0,99982	0,99988
<i>p</i>	$\sim 2,8 \times 10^{-6}$	$\sim 1,48 \times 10^{-6}$

O sensor de CO apresentou excelente precisão em todos os níveis de concentração avaliados (>99,13%), com o aumento do seu valor conforme crescimento da concentração da atmosfera avaliada. Uma variação pequena da precisão (<2%) é observada antes e após o processo de calibração I. Esse fato é aceitável, à medida que a maioria dos sensores podem apresentar flutuações pequenas em seus dados (ruído) e incertezas de medições associadas a própria construção do monitor, metodologia de medição aplicada e aquisição de sinais/dados.

O *bias* (viés) apresentou, antes da calibração I, variações elevadas e significativas de concentração, afetando, por consequência, os valores de acurácia obtidos nessa etapa. Sendo assim, é perceptível a necessidade da realização da calibração I, a fim de corrigir vieses de medição geradas, principalmente, por parcelas de erros sistemáticos adquiridos pelas etapas da calibração original, ou ainda, por outros fatores inerentes da construção do monitor ou do elemento sensor. Após a calibração, o viés apresentou valores muito baixos e próximos a zero, além de uma ótima acurácia, com valores superiores 94,91%. Os dados numéricos obtidos em ppm para o *bias* e em porcentagem para a precisão e a acurácia pela análise do sensor de CO são descritos na tabela 5.4.

Tabela 5.4 Precisão, *bias* e acurácia dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo para CO nos diferentes níveis de concentração aplicados.

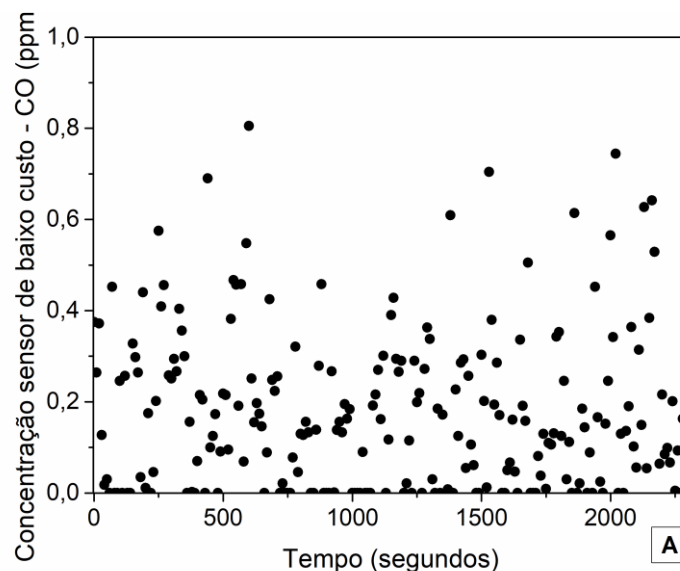
Nível de concentração (ppm)	Precisão (%)		<i>Bias</i> (ppm)		Acurácia (%)	
	Antes da calibração	Após a calibração	Antes da calibração	Após a calibração	Antes da calibração	Após a calibração
2,0	99,13%	98,41%	1,63	-0,10	18,46%	94,91%
5,0	99,52%	99,23%	4,11	-0,14	17,98%	97,19%
10,0	99,76%	99,71%	7,90	0,02	21,40%	99,82%
15,0	99,83%	99,77%	12,10	0,22	20,03%	98,49%
30,0	99,90%	99,90%	22,56	-0,21	26,50%	99,31%

O tempo de resposta foi avaliado no sensor de CO a partir do emprego da atmosfera com maior concentração utilizada para os testes (30,0 ppm). Sendo assim, observou-se que esse sensor apresentou, para 90% dessa concentração, um tempo médio de resposta menor que 61 segundos (tabela 5.5).

Tabela 5.5 Tempo de resposta obtido para o sensor de CO no ensaio de tempo de subida.

	Tempo de subida (segundos)
<b>Replicata 1</b>	59,89
<b>Replicata 2</b>	61,37
<b>Média replicatas</b>	60,63

O sensor de CO, na presença de atmosferas de O<sub>3</sub> com concentrações de 0,052, 0,128 e 0,281 ppm, apresentou mais flutuações do que os dados obtidos no *baseline drift*. Apesar disso, não se verificou a presença de correlação linear entre o resultado desse sensor e as diferentes atmosferas aplicadas. Os pontos de flutuações gerados são, em sua maioria, abaixo de 0,5 ppm de CO em todos os testes realizados, conforme visualiza-se na figura 5.6. Esse fato se repete, de forma semelhante, no sensor de CO quando exposto a atmosferas de SO<sub>2</sub> com concentrações de 0,038, 0,153 e 0,248 ppm (figura 5.7).



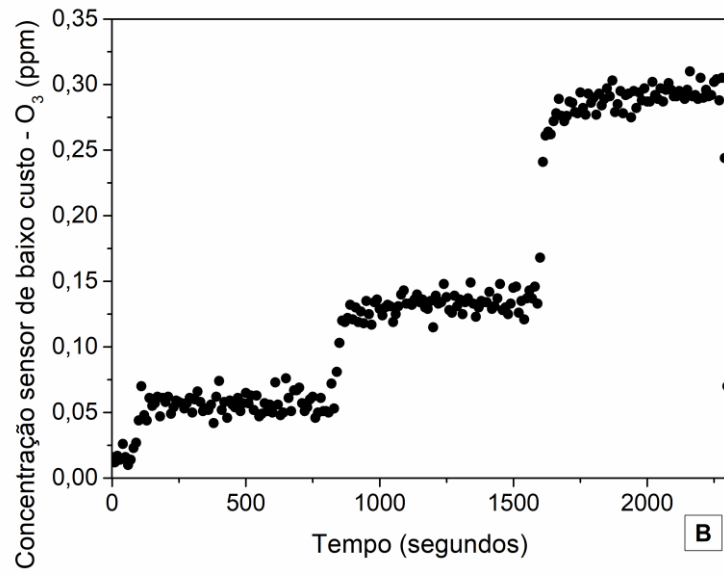
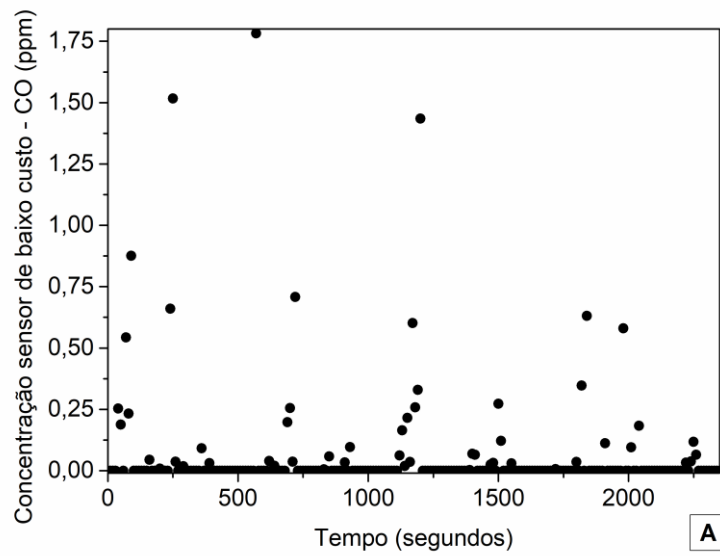


Figura 5.6 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de CO (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para O<sub>3</sub> (B).



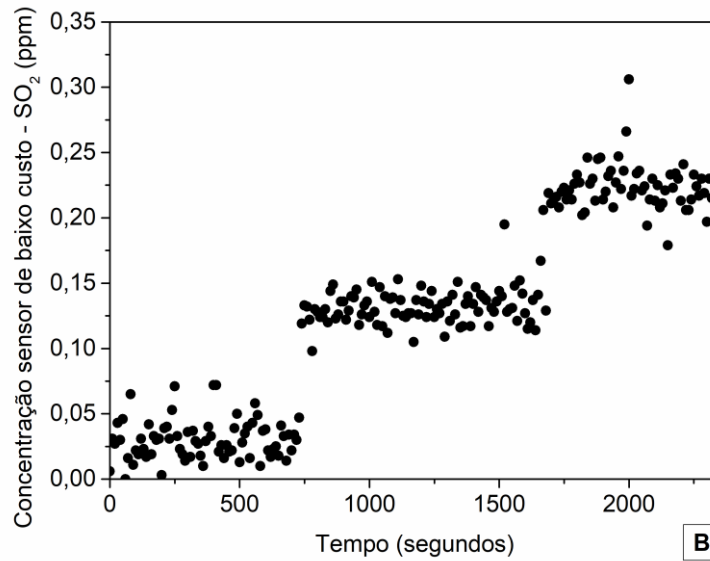


Figura 5.7 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de CO (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para SO<sub>2</sub> (B).

Os ensaios de deriva de longo prazo realizados na vigência da calibração I, foram analisados, quinzenalmente, durante 60 dias. De maneira geral, para cada nível de concentração, a acurácia diminui conforme aumenta o tempo de análise em dias (tabela 5.6). Esse fato está ligado diretamente a oscilação de dados obtidos pelo monitor, bem como sua perda de sensibilidade conforme aumento do espaçamento de tempo (figura 5.8 e 5.9). Sendo assim, sugere-se que as calibrações sejam revisadas, pelo menos, a cada 60 dias para o sensor de CO analisado, de forma a garantir que a qualidade dos dados apresentem acurácia  $\geq 85\%$ .

Tabela 5.6 Avaliação da deriva de longo prazo a partir da acurácia para o sensor de CO.

Nível de Concentração (ppm)	Tempo (dias)				
	0	15	30	45	60
2,0	97,83%	96,83%	95,24%	91,48%	91,96%
10,0	99,17%	98,86%	98,30%	99,78%	91,30%
30,0	99,31%	97,52%	97,05%	94,89%	86,01%

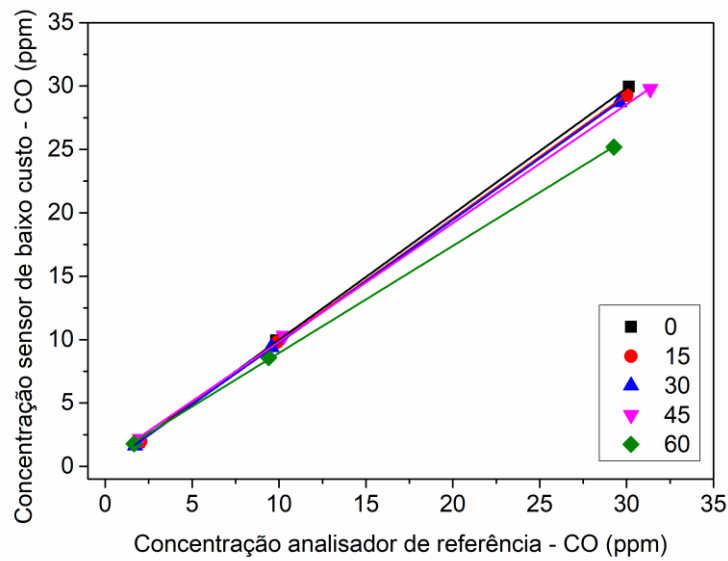


Figura 5.8 Comparação dos dados obtidos para CO pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência em diferentes espaços de tempo definidos como aproximadamente 0, 15, 30, 45 e 60 dias de análise.

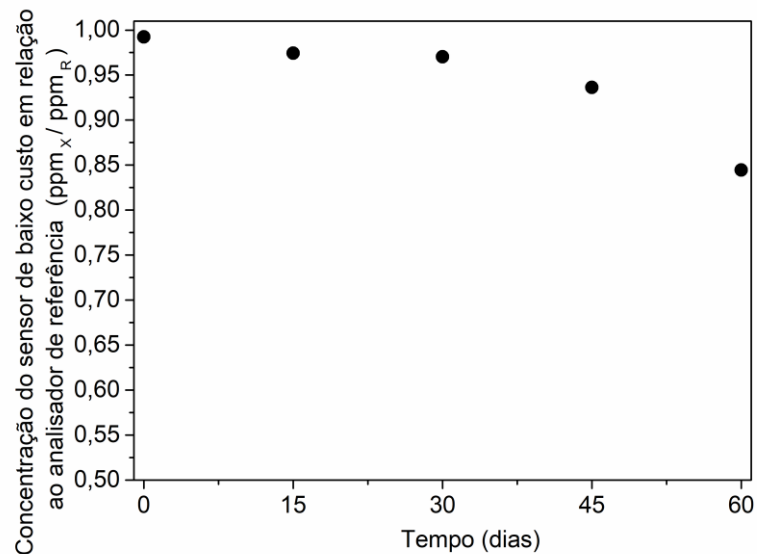


Figura 5.9 Sensibilidade para CO do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência durante o ensaio de deriva de longo prazo.

A influência da temperatura foi analisada com valores aproximados de 11, 20 e 31 °C, considerados como temperatura baixa, média (ambiente) e elevada, respectivamente. A tabela 5.7 demonstra que a variação de temperatura é capaz de induzir a modificações nos valores de acurácia encontrados. A menor temperatura (11°C) foi a que apresentou maior variação de acurácia, principalmente em elevadas



concentrações. Pode-se inferir, também, que houve variação significativa da sensibilidade durante esse ensaio (figura 5.10 e 5.11).

Tabela 5.7 Influência da temperatura nos valores de acurácia obtidos pelos sensor de baixo custo para CO.

Temperatura aproximada (°C)	Concentração (ppm)	Acurácia (%)
11	2,0	98,92%
	10,0	83,79%
	30,0	78,50%
20	2,0	95,03%
	10,0	96,96%
	30,0	97,81%
31	2,0	93,07%
	10,0	96,16%
	30,0	97,28%

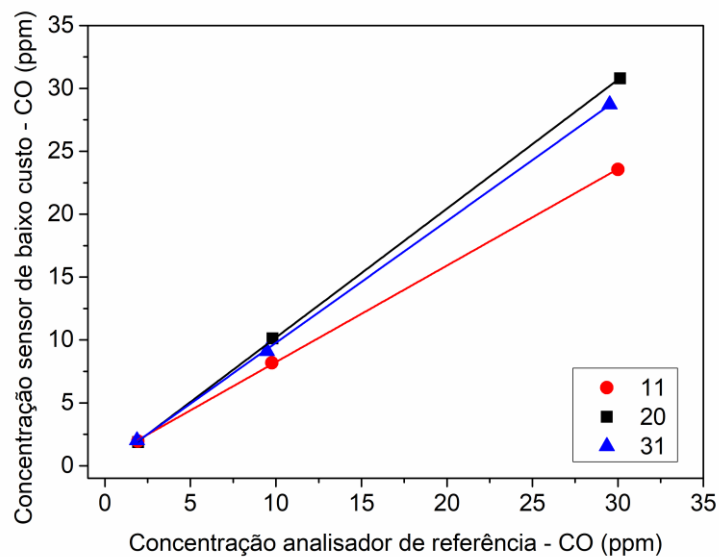


Figura 5.10 Comparação dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência para CO em diferentes temperaturas definidas como aproximadamente 11, 20 e 31°C .

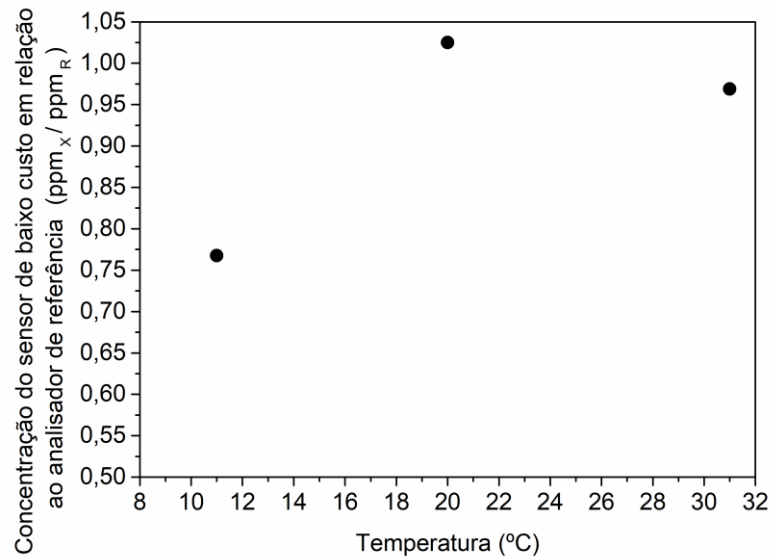


Figura 5.11 Sensibilidade para CO do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência conforme temperatura aplicada (11, 20 e 31°C).

#### 5.2.2.2. Ozônio (O<sub>3</sub>)

O desvio da linha de base (*baseline drift*) do sensor de O<sub>3</sub> está descrito na figura 5.12. O resultado obtido nesse ensaio para o sensor O<sub>3</sub> é semelhante ao descrito anteriormente para o sensor de CO, com a ocorrência de variabilidade positiva nos dados apesar da ausência de concentração de gases poluentes.

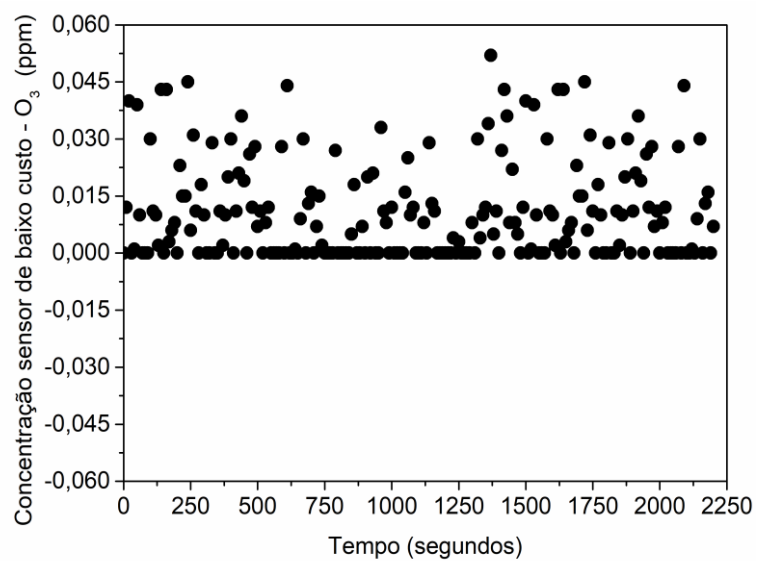
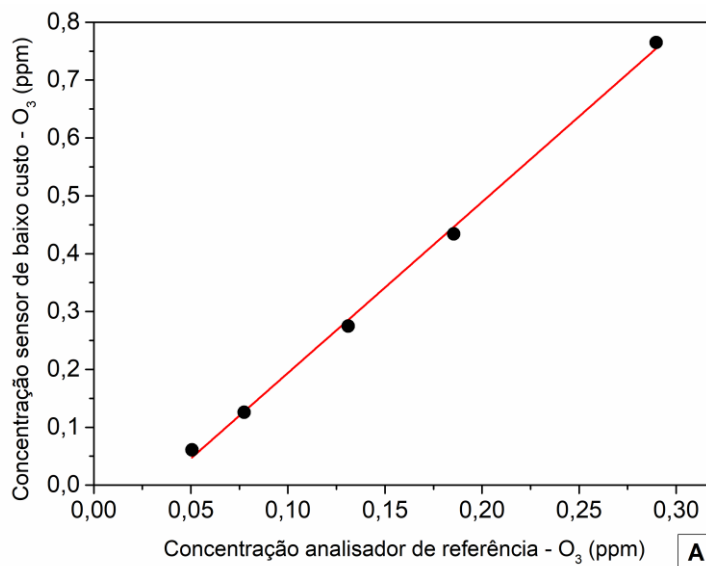


Figura 5.12 Linha de base (*baseline drift*) do sensor de O<sub>3</sub> pertencente ao monitor DR1000L (Scentroid).

A linearidade do sensor de O<sub>3</sub> foi avaliada na presença de cinco níveis de concentrações diferentes, definidos em ordem crescente por 0,051; 0,077; 0,128; 0,179 e 0,281 ppm. Inicialmente esses testes foram efetuados com os sensores calibrados de fábrica. Após, devido aos resultados obtidos fez-se necessário a realização de uma nova calibração, denominada de calibração I. Os resultados obtidos nessas duas condições estão descritos a seguir.

Os sensores de baixo custo apresentaram forte correlação linear com os analisadores de referência antes e após a etapa de calibração I, conforme demonstra a figura 5.13 em A e B, respectivamente. A tabela 5.8 demonstra as equações e os respectivos valores de coeficiente de correlação ajustado ( $R_{adj}^2$ ), coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) e a probabilidade ( $p$ ) de se observar um valor de  $t_0$  maior ou igual ao calculado, para antes e após o processo de calibração I. Constata-se que o sensor, antes da calibração I, apresentava dados superestimados em relação aos obtidos pelo analisador de referência.



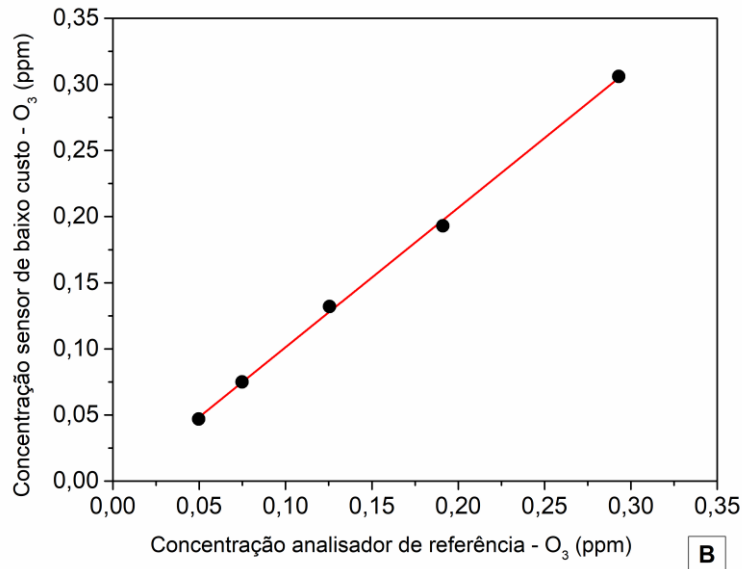


Figura 5.13 Gráficos que demonstram a correlação linear do sensor de baixo custo com o analisador de referência para uma atmosfera de ozônio (O<sub>3</sub>) antes (A) e após a etapa de calibração I (B).

Tabela 5.8 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de O<sub>3</sub> do monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid) antes e após a etapa de calibração I, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e interceptção em ppm.

Avaliação da Linearidade – Sensor de O <sub>3</sub> – DR1000L		
	Antes da calibração	Após a calibração
Equação	$y = 2,95539 \cdot x - 0,10183$	$y = 1,05504 \cdot x - 0,00434$
$R_{adj}^2$	0,99772	0,99884
$r$	0,99914	0,99956
$p$	$\sim 3,0 \times 10^{-5}$	$\sim 1,1 \times 10^{-5}$

O sensor de O<sub>3</sub> apresentou, de forma semelhante ao sensor anterior, uma excelente precisão em todos os níveis de concentração avaliados (> 98,10%). O aumento da precisão está relacionada ao aumento da concentração analisada. O *bias* e a acurácia, antes da calibração, diferem consideravelmente do valor verdadeiro e esperado. Após a calibração I esses dois parâmetros são corrigidos e passam a apresentar *bias* com valores próximos a zero e acurácia maior que 94,42%. A tabela 5.9 descreve os dados numéricos obtidos para a precisão, *bias* e a acurácia antes e após a calibração I.

Tabela 5.9 Precisão, *bias* e acurácia dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo para O<sub>3</sub> nos diferentes níveis de concentração aplicados.

Nível de concentração (ppm)	Precisão (%)		<i>Bias</i> (ppm)		Acurácia (%)	
	Antes da calibração	Após a calibração	Antes da calibração	Após a calibração	Antes da calibração	Após a calibração
0,051	98,10%	98,73%	0,010	-0,0028	79,53%	94,42%
0,077	99,07%	99,13%	0,049	0,0001	37,32%	99,87%
0,128	99,56%	99,52%	0,144	0,0065	-9,89%	94,83%
0,179	99,71%	99,67%	0,249	0,0018	-34,04%	99,04%
0,281	99,83%	99,68%	0,475	0,0130	-64,02%	95,55%

O tempo de resposta foi avaliado no sensor de O<sub>3</sub> a partir do emprego da atmosfera de maior concentração empregada aos testes (0,281 ppm). Nas replicatas realizadas esse sensor apresentou, para 90% da concentração citada anteriormente, um tempo de resposta médio menor que 81,14 segundos (tabela 5.10).

Tabela 5.10 Tempo de resposta obtido para o sensor de O<sub>3</sub> no ensaio de tempo de subida.

	Tempo de subida (segundos)
Replicata 1	81,93
Replicata 2	80,34
Média replicatas	81,135

O sensor de O<sub>3</sub> apresentou, qualitativamente, pela comparação com o resultado de *baseline drift*, uma diminuição de dados flutuantes na presença de atmosferas de CO (2,0; 10,0 e 30,0 ppm) e SO<sub>2</sub> (0,038; 0,153; 0,248 ppm). Desta forma, esse sensor não apresentou nenhum desvio positivo e nenhuma correlação dos seus dados com os gases testados em diferentes concentrações. Sendo assim, sugere-se que esse sensor não apresentou interferência com a presença das atmosferas de CO (figura 5.14) e de SO<sub>2</sub> (figura 5.15).

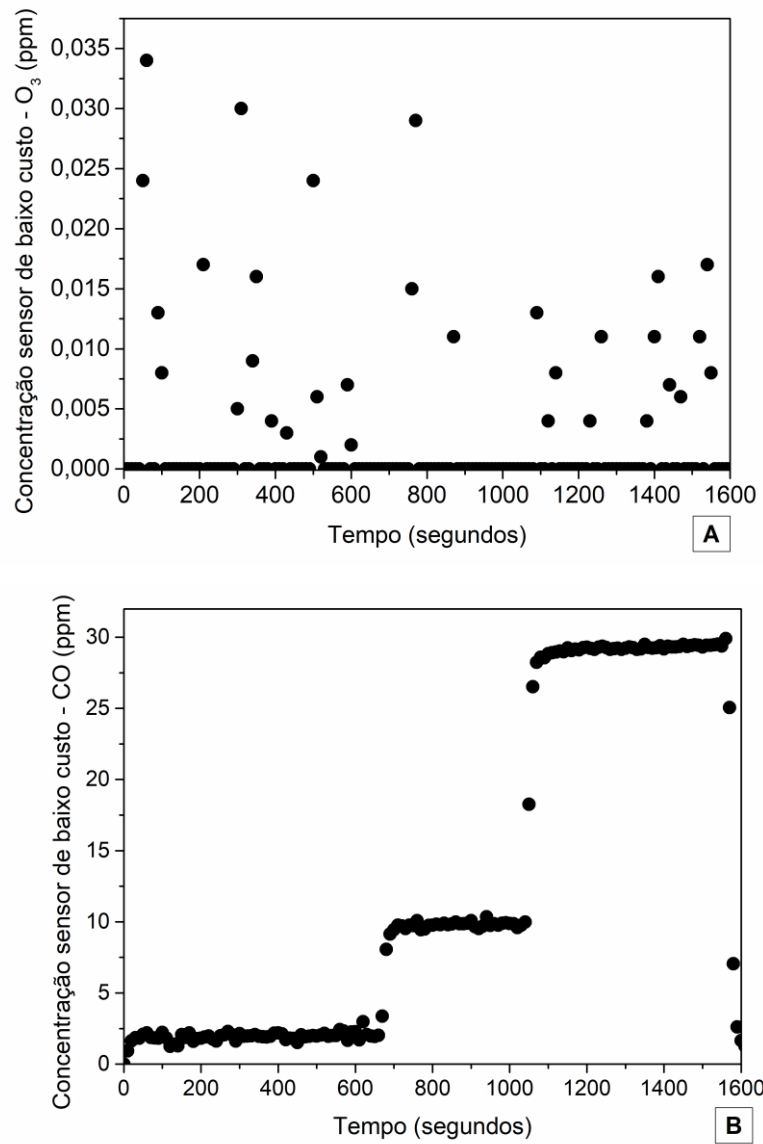


Figura 5.14 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de O<sub>3</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para CO (B).

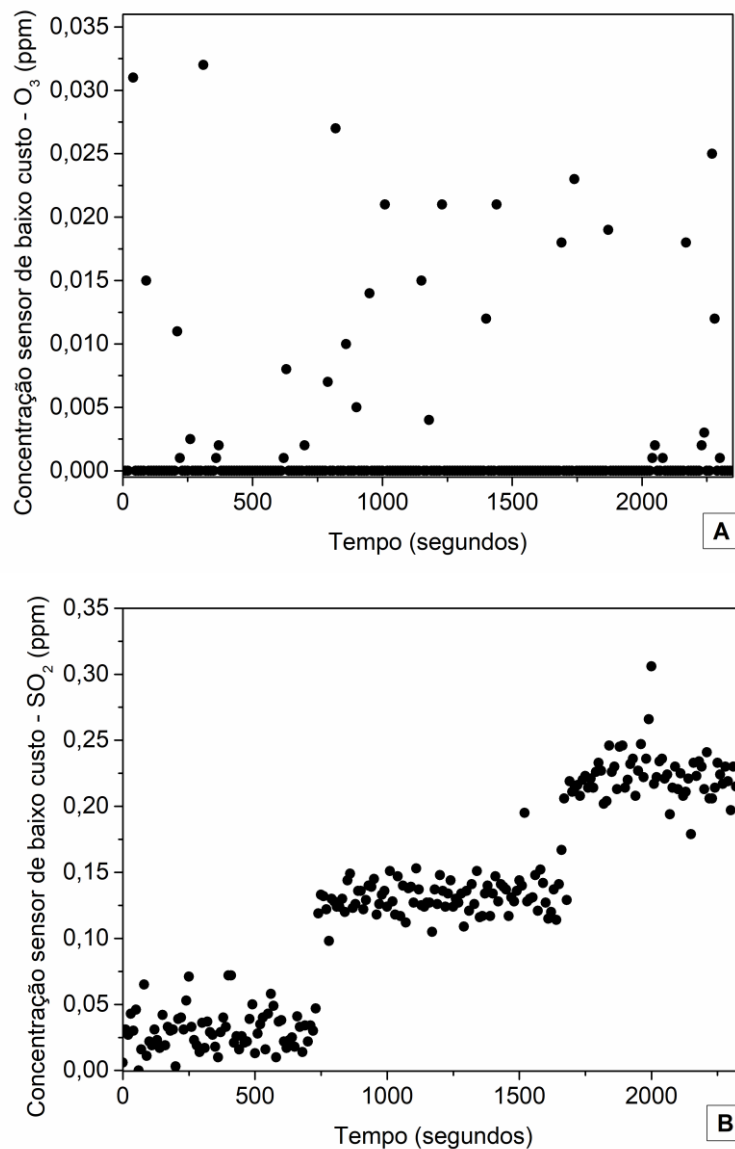


Figura 5.15 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de O<sub>3</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para de SO<sub>2</sub> (B).

Os ensaios de deriva de longo prazo foram analisados, quinzenalmente, durante 60 dias (de forma semelhante ao descrito para o sensor de CO). Verifica-se a diminuição da acurácia à medida que aumenta o tempo de ensaio para as concentrações de 0,128 e 0,281ppm, com exceção da concentração de 0,051 ppm (tabela 5.11). Esse fato pode estar vinculado a baixa concentração aplicada aos ensaios, a influência da geração de atmosferas gasosas de ozônio pelo multicalibrador, ou ainda, as próprias variabilidades inerentes do elemento sensor de baixo custo ao longo da sua vida útil. As figuras 5.16 e 5.17 reportam os resultados

obtidos para esse ensaio. É sugerido uma periodicidade de calibração de, pelo menos 30 dias, a fim de garantir que a acurácia dos dados seja  $\geq 85\%$ .

Tabela 5.11 Avaliação da deriva de longo prazo a partir da acurácia para o sensor de O<sub>3</sub>.

Nível de Concentração (ppm)	Tempo (dias)				
	0	15	30	45	60
0,051	99,82%	85,49%	94,42%	86,86%	94,25%
0,128	96,83%	95,95%	94,83%	84,42%	76,51%
0,281	99,92%	95,94%	95,55%	65,87%	54,39%

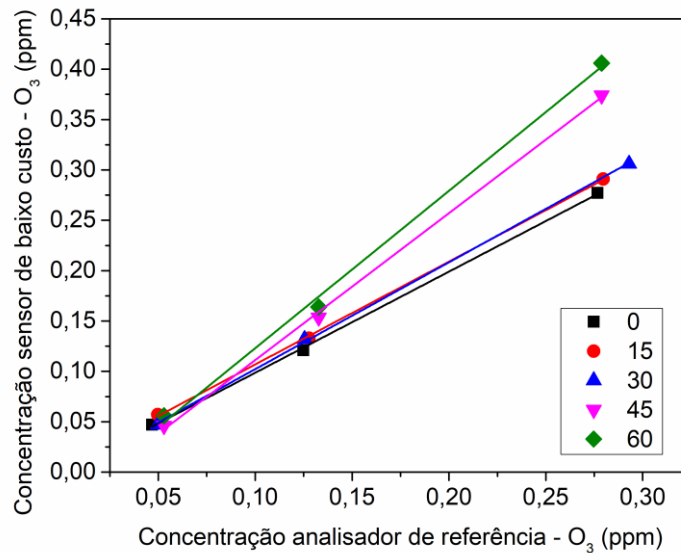


Figura 5.16 Comparação dos dados obtidos para O<sub>3</sub> pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência para O<sub>3</sub> em diferentes espaços de tempo definidos como aproximadamente 0, 15, 30, 45 e 60 dias de análise.



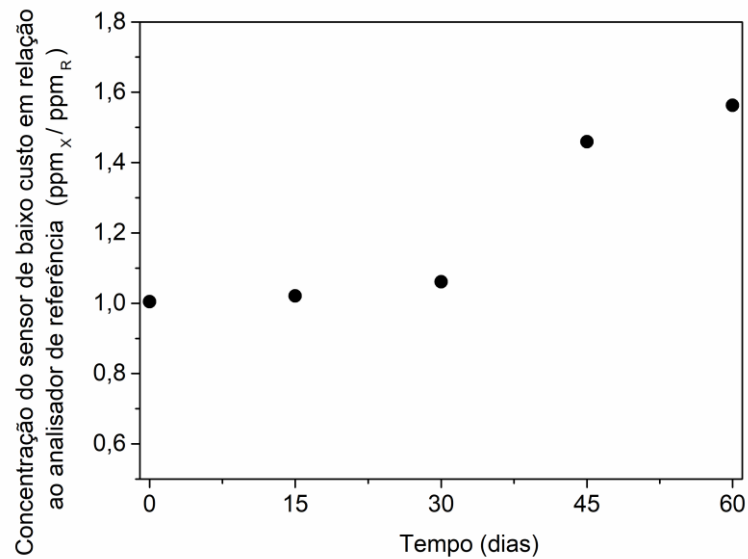


Figura 5.17 Sensibilidade para O<sub>3</sub> do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência durante o ensaio de deriva de longo prazo

Os ensaios de temperatura com o sensor de O<sub>3</sub> não foram efetivados, visto que as concentrações geradas não foram detectadas com precisão por nenhum sensor de baixo custo ou analisador de referência, em aproximadamente 11 e 31°C. A exemplo disso, a figura 5.18 retrata o sinal obtido pelo sensor de baixo custo que foi submetido às atmosferas gasosas de 0,051, 0,128 e 0,281 ppm, em uma temperatura de 31°C. O O<sub>3</sub> é um gás que apresenta elevada instabilidade, de forma que, pode se dissociar facilmente em O<sub>2</sub>. Essa dissociação é dependente da temperatura e da concentração, de maneira que quanto maior a temperatura e/ou a concentração, maior essa dissociação (Bocci, 2002). O mesmo perfil de gráfico foi encontrado para a temperatura (11°C), o que impossibilitou o ensaio. Além disso, é sugerível que a serpentina, utilizada de forma adicional nessa avaliação do efeito da temperatura, pode ter agido como fator interferente.

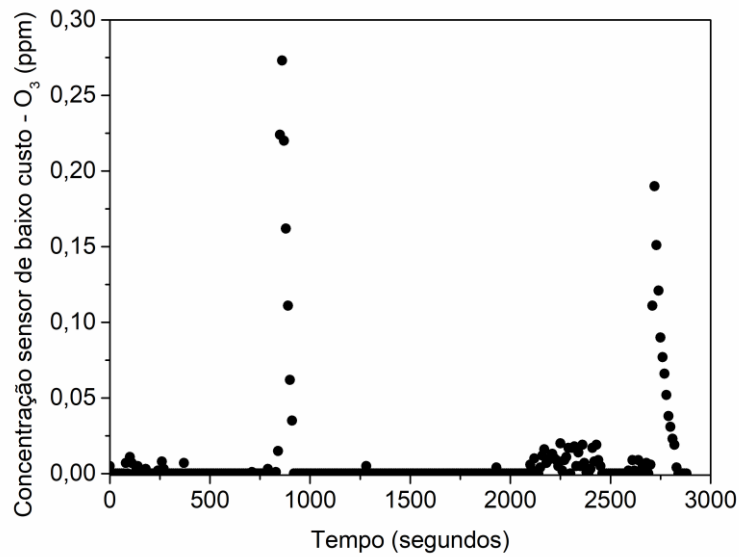


Figura 5.18 Resposta obtida pelo sensor de  $O_3$  no ensaio realizado com temperatura de  $31^\circ C$ .

### 5.2.2.3. Dióxido de Enxofre ( $SO_2$ )

O ensaio referente a análise da linha de base (*baseline drift*) do sensor de  $SO_2$  está demonstrada na figura 5.19. De forma semelhante ao descrito para os sensores de CO e  $O_3$ , o resultado desse ensaio apresenta também a supressão dos dados negativos e variabilidade positiva não significativa, não se verificando nenhuma tendência de desvio dos valores encontrados.

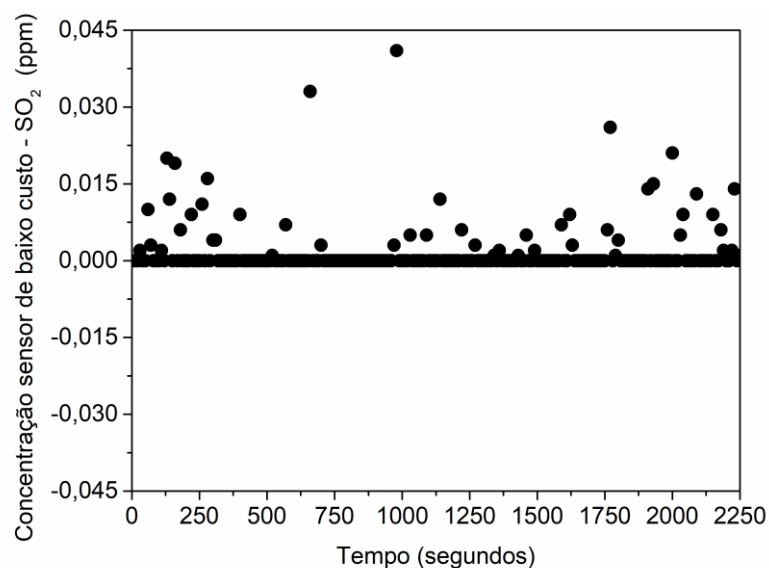
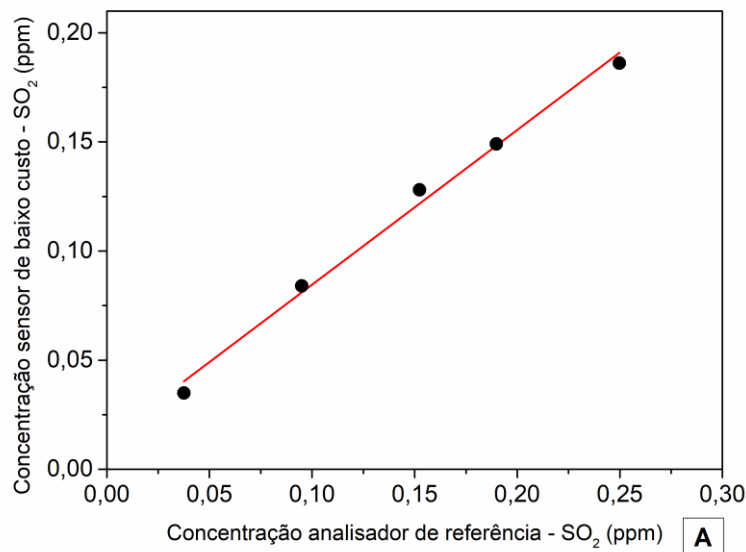


Figura 5.19 Linha de base (*baseline drift*) do sensor de  $SO_2$  pertencente ao monitor DR1000L (Scentroid).

A avaliação da linearidade do sensor de SO<sub>2</sub> foi realizada na presença de cinco níveis de concentrações diferentes: 0,038; 0,096; 0,153; 0,191 e 0,248 ppm. Os testes foram, inicialmente, efetuados com os sensores calibrados de fábrica e após avaliados na vigência da calibração I. O sensor apresenta perfil linear em relação a resposta obtida pelo analisador de referência antes e após a etapa de calibração I, conforme representado pela figura 5.20 em A e B, respectivamente. A tabela 5.12 demonstra as equações e os respectivos valores de coeficiente de correlação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) e a probabilidade ( $p$ ) de se observar um valor de  $t_0$  maior ou igual ao calculado, para antes e após o processo de calibração I. Constata-se que o sensor antes da sua calibração apresentava, na maioria, dados subestimados em relação aos resultados obtidos pelo analisador de referência.



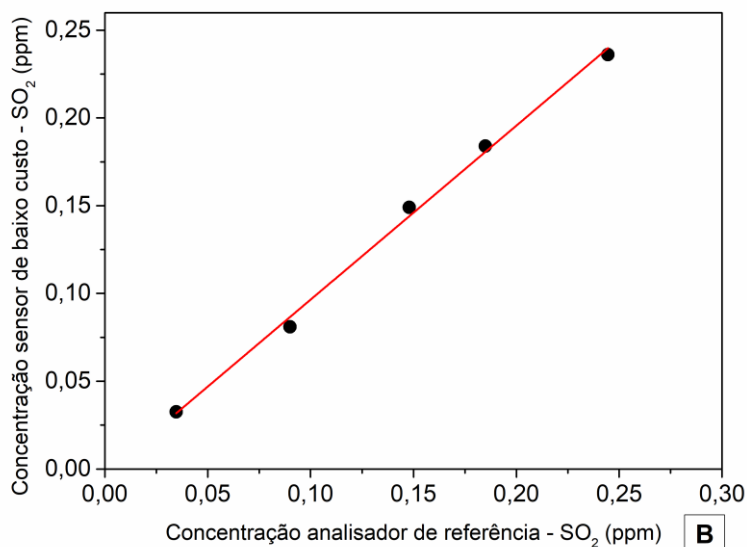


Figura 5.20 Gráficos que demonstram a correlação linear do sensor de baixo custo com o analisador de referência para uma atmosfera de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) antes (A) e após a etapa de calibração I (B).

Tabela 5.12 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de SO<sub>2</sub> do monitor de baixo custo DR1000L (Scentroid) antes e após a etapa de calibração I, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e interceptação em ppm.

Avaliação da Linearidade – Sensor de SO <sub>2</sub> – DR1000L		
	Antes da calibração	Após a calibração
<b>Equação</b>	$y = 0,70906 \cdot x - 0,01364$	$y = 0,99110 \cdot x - 0,00268$
$R^2_{adj}$	0,99032	0,99586
$r$	0,99637	0,99845
$p$	$\sim 2,6 \times 10^{-4}$	$\sim 7,3 \times 10^{-5}$

O sensor de SO<sub>2</sub> apresentou uma precisão semelhante para todos os níveis de concentração avaliados, à exceção da primeira concentração (0,038 ppm) que exibiu uma diminuição de, aproximadamente, 2,4% após a etapa de calibração I, o que pode estar vinculado a diminuição da sensibilidade do sensor. De maneira geral, o sensor apresentou bons resultados de precisão, com valores acima de 95,70% para todas as atmosferas avaliadas. Os valores de *bias* aparecem subestimados e com diferenças significativas quando avaliados na vigência da calibração original. Após a realização da calibração I, essa diferença é corrigida e se aproxima de zero. A maior variação de acurácia verificada entre antes e após a calibração I está relacionada a 22,05% na atmosfera de maior concentração (0,248 ppm). Sendo assim, é notável

que esse sensor apresenta maiores variações e discrepâncias nas leituras realizadas em atmosferas de maior concentração. A tabela 5.13 descreve os dados numéricos para o *bias*, em ppm, e para a precisão e a acurácia, em porcentagem.

Tabela 5.13 Precisão e acurácia dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo para SO<sub>2</sub> nos diferentes níveis de concentração aplicados.

Nível de concentração (ppm)	Precisão (%)		Bíais (ppm)		Acurácia (%)	
	Antes da calibração	Após a calibração	Antes da calibração	Após a calibração	Antes da calibração	Após a calibração
0,038	98,06%	95,70%	-0,0026	-0,002	93,20%	93,72%
0,096	99,28%	98,22%	-0,0111	-0,009	88,37%	89,99%
0,153	99,45%	99,17%	-0,0244	0,001	83,99%	99,31%
0,191	99,45%	98,93%	-0,0408	-0,001	78,50%	99,49%
0,248	99,71%	99,45%	-0,0638	-0,008	74,46%	96,51%

O tempo de resposta foi avaliado no sensor de SO<sub>2</sub> partir do emprego da atmosfera com maior concentração utilizada para os testes (0,248 ppm). Sendo assim, observa-se na tabela 5.14 que esse sensor apresentou, para 90% dessa concentração, um tempo de subida médio menor que 33,72 segundos (tabela 5.14).

Tabela 5.14 Tempo de resposta obtido para o sensor de SO<sub>2</sub> no ensaio de tempo de subida.

	Tempo de subida (segundos)
Replicata 1	33,63
Replicata 2	33,80
Média replicatas	33,715

As atmosferas de CO apresentaram influências significativas nas leituras realizadas pelo sensor de SO<sub>2</sub>. Uma forte correlação linear foi obtida entre o sensor de SO<sub>2</sub> na presença de atmosferas de CO correspondentes a 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 30,0 ppm, conforme figura 5.21 e valores da tabela 5.15. Sendo assim, por exemplo, é observável que o sensor de SO<sub>2</sub> detecta, aproximadamente, 0,264 ppm a cada 10 ppm de CO presente. A figura 5.22 demonstra a relação do sinal obtido, nas mesmas condições, para o sensor de SO<sub>2</sub> e CO. Qualitativamente, a presença das atmosferas de O<sub>3</sub> (0,052; 0,128 e 0,281 ppm) não alteraram significativamente as flutuações dos

dados em relação ao obtido no *baseline drift* e, portanto, esse gás não é considerado como interferente ao sensor de SO<sub>2</sub> (figura 5.23).

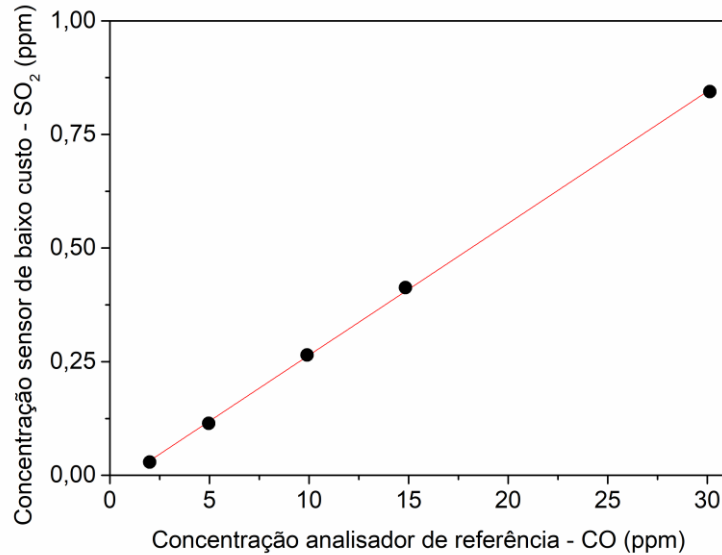


Figura 5.21 Gráfico que demonstra a correlação linear entre o sensor de baixo custo para SO<sub>2</sub> com o analisador de referência CO, na presença de atmosferas de CO de 2,0 , 5,0, 10,0, 15,0 e 30,0 ppm.

Tabela 5.15 Avaliação da linearidade obtida para o sensor de SO<sub>2</sub> na presença de atmosferas de CO com concentração de de 2,0 ;5,0; 10,0; 15,0 e 30,0 ppm, onde a inclinação é dada em ppm/ppm e intercepção em ppm.

Interferência atmosfera de CO no sensor de SO <sub>2</sub>	
<b>Equação</b>	$y = 0,02901 \cdot x - 0,02607$
$R_{adj}^2$	0,99959
$r$	0,99985
$p$	$\sim 2,27 \times 10^{-6}$

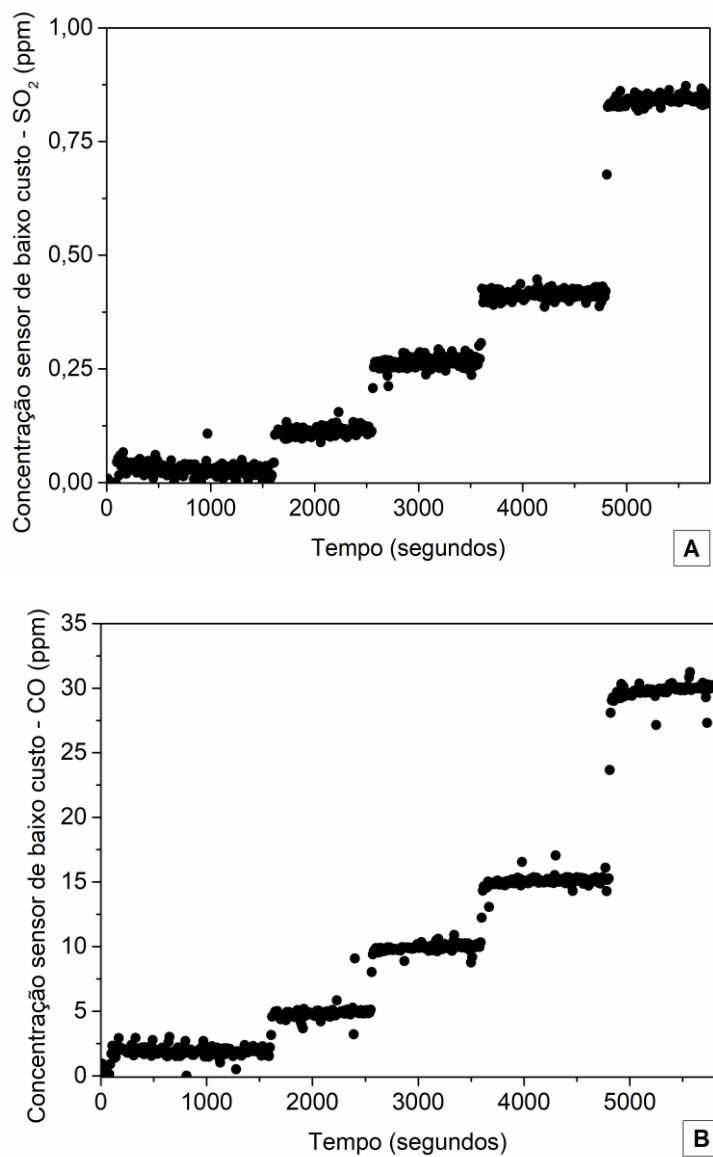


Figura 5.22 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de SO<sub>2</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para CO (B).

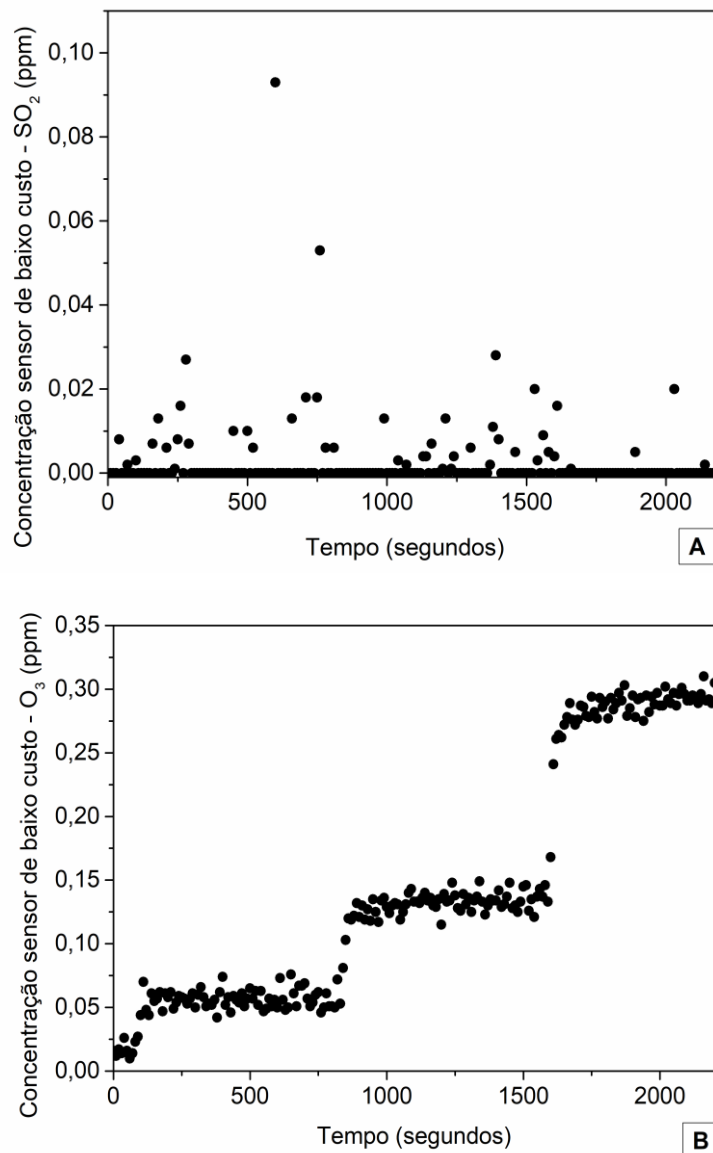


Figura 5.23 Avaliação da interferência de sinal obtida no sensor de SO<sub>2</sub> (A) na presença de atmosferas de diferentes concentrações lidas pelo sensor de baixo custo para O<sub>3</sub> (B).

A deriva de longo prazo foi avaliada por 45 dias, sendo um período menor que o aplicado aos sensores anteriores (60 dias). Esse fato decorreu pois o sensor de SO<sub>2</sub> não conseguiu detectar com precisão a menor concentração aplicada (0,038 ppm) durante o ensaio de 45 dias. Desta forma, a acurácia foi comprometida nesse primeiro patamar de concentração (tabela 5.16), além de prejudicar o prosseguimento dos experimentos devido a elevada perda de sensibilidade ocorrida (figura 5.24 e 5.25). A realização de uma periodicidade de calibração é sugerida em, pelo menos, 15 dias, de forma a garantir que a qualidade dos dados apresentem acurácia  $\geq 85\%$ .



Tabela 5.16 Avaliação da deriva de longo prazo a partir da acurácia para o sensor de SO<sub>2</sub>.

Nível de Concentração (ppm)	Tempo (dias)			
	0	15	30	45
0,038	93,72%	86,26%	60,66%	0,00%
0,153	99,31%	89,74%	51,25%	42,51%
0,248	96,51%	93,33%	70,68%	60,76%

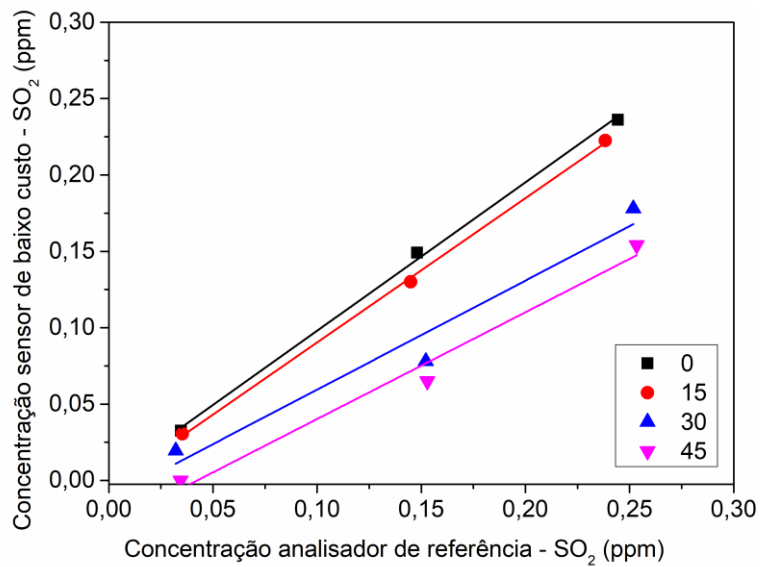


Figura 5.24 Comparação dos dados obtidos pelo sensor de baixo custo frente ao analisador de referência para SO<sub>2</sub> em diferentes espaços de tempo definidos como aproximadamente 0, 15, 30 e 45 dias de análise.

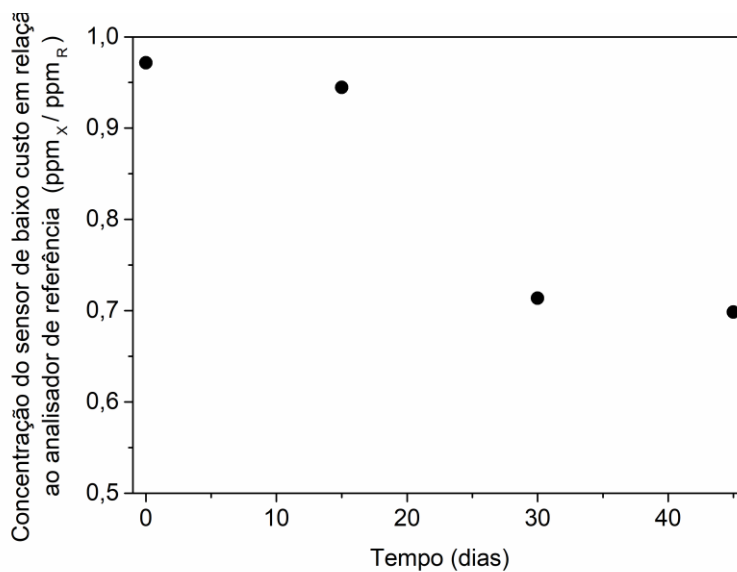


Figura 5.25 Sensibilidade para SO<sub>2</sub> do sensor de baixo custo em relação ao analisador de referência durante o ensaio de deriva de longo prazo.

A avaliação da influência da temperatura não foi realizada para o sensor de SO<sub>2</sub> devido à falta desse padrão gasoso. Sugere-se que, após reposição, que esse ensaio seja realizado.

### **5.3. Comparação dos dados obtidos durante a calibração e a avaliação de parâmetros de desempenho para sensores de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>**

A avaliação de parâmetros de desempenho de sensores de baixo custo é um assunto atual e com grande interesse pelo meio científico. Ocorre na literatura diversas tentativas de descrever o “melhor” protocolo para a análise da confiabilidade dos dados obtidos por esses sensores. De forma geral, faltam orientações concretas e estabelecidas, inclusive por partes das fabricantes desses monitores de baixo custo, de como proceder esses testes de avaliação, de maneira a garantir um desempenho analítico adequado. Sendo assim, esse trabalho avaliou três sensores de gases diferentes (CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>) utilizando nove parâmetros de desempenho: *Baseline drift*, linearidade, precisão, *bias* (viés), acurácia, tempo de resposta, interferência de outros gases poluentes, deriva de longo prazo e interferência da temperatura. Via de regra, o desempenho obtido para cada parâmetro analisado varia para cada sensor analisado. Sendo assim, torna-se importante conhecer o monitor e o sensor adquirido, a fim de estabelecer uma periodicidade de calibração e, por consequência, uma qualidade de dados satisfatória.

O comportamento verificado, para os três gases analisados (CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>), nos ensaios de desvio da linha de base (*baseline drift*) já eram esperados, pois configuram uma tendência inerente desses monitores denominados de “baixo custo”, o qual podem apresentar maiores flutuações nas respostas obtidas. Apesar disso, essas flutuações verificadas nos sensores avaliados não apresentaram nenhuma tendência de desvio e, portanto, não foi necessário utilizar nenhuma correção dos dados. Essa variabilidade pode estar associada ao elemento sensor, ao seu próprio princípio de detecção, ou ainda, a ruído elétrico. De forma geral, os ensaios de desvio de linha de base são frequentemente utilizados para avaliar mudanças graduais nas respostas de sensores de baixo custo que são, frequentemente, afetados por um grupo de condições: Mudanças de condições ambientais, “envenenamento” do sensor, tempo de vida, desgaste ou defeito de peças utilizadas na sua construção ou

qualquer outro quesito que pode afetar diretamente na modificação ou geração de desvios com tendência positiva ou negativa na resposta do zero de um sensor (Polidori; Papapostolou; Zhang, 2016). Sendo assim, é importante que esse ensaio seja realizado com frequência a fim de garantir a qualidade analítica dos dados obtidos por esses sensores de baixo custo.

Todos os sensores de baixo custo analisados nesse trabalho (CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>) apresentaram forte correlação linear com os analisadores de referência antes e após o processo de calibração I. Esse perfil linear favorece com que a calibração seja realizada com maior facilidade, visto que, essa saída de dados é menos complexa que aquelas que não são lineares. Matematicamente, um sensor com resposta idealmente linear apresentará inclinação e intercepção próximos de 1 e 0, respectivamente, quando comparado com um analisador de referência (Castell et al., 2017; Liu et al., 2020). De forma geral, o coeficiente de determinação é elevado para os sensores analisados em meio laboratorial: Para CO, foi encontrado um coeficiente de 0,99 para os sensores Environmental Instruments - AQMesh v3.5 (Castell et al., 2017), Alphasense - CO-B4 (Cui et al., 2021; Sun et al., 2016; Wei et al., 2018) e 0,988 para o sensor Unitec - SENS-IT (Collier-Oxandale et al., 2020). Para O<sub>3</sub>, se obteve um coeficiente de determinação de 0,99 para Environmental Instruments - AQMesh v3.5 (Castell et al., 2017), Alphasense - O<sub>3</sub>-B4 (Cui et al., 2021; Spinelle; Gerboles; Aleixandre, 2015; Wei et al., 2018), Citytech - O<sub>3</sub>\_3E1F (Spinelle; Gerboles; Aleixandre, 2015), CairClip sensor (Williams et al., 2014b), 2B Technologies POM (Sun et al., 2016), Alphasense-CO-AF (Mead et al., 2013). Para SO<sub>2</sub> foi averiguado um coeficiente de determinação de 0,99 para o sensor Alphasense SO<sub>2</sub>-B4 (Cui et al., 2021). Avaliações e concentrações ambientais referentes ao SO<sub>2</sub> são mais difíceis de quantificar (Clements *et al.*, 2017) e, portanto, apresentam menos trabalhos publicados do que os gases CO e O<sub>3</sub>.

As precisões dos sensores avaliados nesse trabalho foram satisfatórias antes e depois da etapa de calibração I, apresentando valores superiores a 95% em todos os níveis de concentração aplicados. A acurácia e o *bias* (viés) diferiram acentuadamente antes e após a calibração I. De forma geral, todos sensores apresentavam baixa acurácia e variação significativa de *bias*, que foram corrigidos, após a calibração I, para valores superiores a 89% de acurácia e próximos a zero para

o *bias*. A única exceção relacionada a isso está vinculado às primeiras concentrações analisadas com o sensor de SO<sub>2</sub> (0,038 e 0,096 ppm) que ainda apresentavam uma boa coerência em relação aos analisadores de referência. A avaliação da precisão e da acurácia é bastante relatada nos trabalhos que envolvem a avaliação de sensores de baixo custo. O mesmo perfil de resultados foi encontrado por Collier-Oxandale et al. (2020), em que a avaliação laboratorial de um sensor eletroquímico para CO da marca Unitec apresentou precisão superior a 93% e acurácia de 36-50% (0 - 23 ppm), além de coeficiente de determinação de 0,988. A introdução de vieses (*bias*) nas leituras realizadas por sensores de baixo custo também são comuns de encontrar. Castell et al. (2017), por exemplo, encontraram vieses negativos na faixa de 133-156 ppb para suas análises realizadas com várias unidades idênticas de sensores de CO (Environmental Instruments - AQMesh).

A precisão de um sensor de baixo custo é essencial para uma análise confiável de dados. Alguns autores, associam esse parâmetro como a uma etapa “gargalo”, de forma a inferir que é umas das etapas limitantes na escolha de um monitor ou sensor de baixo custo voltado ao monitoramento da qualidade do ar (Idrees; Zheng, 2020). Da mesma forma deve-se atentar também para os resultados obtidos para o *bias* (viéses), já que os erros aleatórios presentes no sensor tendem a afetar a precisão, enquanto que erros sistemáticos são melhor identificados pelo *bias* (viés) (Miller; Miller, 2005). De forma geral, a precisão e o *bias* são termos que se referem a acurácia da medição de um sensor e esses valores estão sujeitos a alterações com o passar do tempo de vida do sensor ou a partir da presença de interferências que podem levar a estimativas errôneas de concentração (Williams et al., 2014a).

Os tempos de resposta médios encontrados nesse trabalho para os sensores de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> foram de 60,63 s (0 – 30 ppm), 81,135 s (0 – 0,281 ppm) e 33,715 s (0 – 0,248 ppm), respectivamente. Entretanto, os tempos de resposta ( $t_{90}$ ) indicados pela fabricante Scentroid são de 40 segundos (0,03 – 100 ppm) para CO, 30 (0,001 – 0,5 ppm) para O<sub>3</sub> e 20 (0,01 -1 ppm) para SO<sub>2</sub> (anexo B). Sendo assim, observa-se que os resultados encontrados não estão de acordo com o descrito pela fabricante Scentroid, pois a empresa apresenta, para todos os gases, um intervalo de concentração maior e um tempo de resposta menor daquele encontrado nesse

estudo. Esses resultados podem ter diferido devido aos sensores DR1000L (Scentroid) terem sido avaliados nesse trabalho após, aproximadamente, 1 ano da emissão do seu certificado de calibração (anexo A), ou seja, intervalo de tempo que poderia ter ocorrido o envelhecimento do sensor e a modificação das suas características inerentes ao tempo de resposta. Poucos estudos verificam o tempo de resposta dos sensores e, quando há, a faixa de concentração verificada é variável. Spinelle, Gerboles e Aleixandre (2015) verificaram para dois sensores de ozônio diferentes, denominados de O<sub>3</sub>-B4 (Alphasense) e O<sub>3</sub> 3E1F (Citytech) o tempo de resposta que precisariam para os sensores atingissem 90% da concentração final (0-100ppb) e encontraram 84 e 108 segundos, respectivamente. Esse resultado corrobora com os valores de tempo encontrados para o sensor de O<sub>3</sub> avaliado nesse trabalho, no qual também apresentou valores inferiores a 2 minutos de t<sub>90</sub>. Entretanto, os valores encontrados pelos testes realizados por Benammar et al. (2020) demonstraram valores inferiores a 1 minuto para todos os sensores eletroquímicos de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> avaliados por eles.

A interferência de gases poluentes é um parâmetro de muita importância na avaliação de sensores de baixo custo. Nesse trabalho não se verificou influências significativas para o sensor de CO, na presença de atmosferas de SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, nem para o sensor de O<sub>3</sub>, na presença de concentrações de CO e SO<sub>2</sub>. Para o sensor de SO<sub>2</sub>, não se verificou a influência das atmosferas de O<sub>3</sub>, entretanto, ocorreu interferências com as atmosferas de CO, apresentando, inclusive, correlação linear entre os dados. Sendo assim, pela correlação linear obtida, é observável que o sensor de SO<sub>2</sub> detecta, aproximadamente, 0,264 ppm de SO<sub>2</sub> a cada 10 ppm de CO presente. Essa interferência não foi indicada pela fabricante Scentroid, conforme quadro 4.1 descrito anteriormente. Tendo em vista esse resultado, é importante que esse parâmetro seja incluído do protocolo de avaliação de desempenho. Além disso, recomenda-se que se tenha uma breve noção dos gases possivelmente presentes nos locais a serem analisados, para que assim os sensores sejam avaliados frente a outros compostos eventualmente interferentes.

Castell et al. (2017) avaliaram dois monitores de sensores da marca AQMesh que possuíam as mesmas especificações e foram construídos de forma semelhante. O primeiro sensor apresentou para o sensor de O<sub>3</sub> baixa sensibilidade

cruzada com  $\text{NO}_2$ , enquanto que o segundo sensor, apresentou resultados antagônicos, com sensibilidade cruzada elevada para o mesmo sensor e gás em questão. Sendo assim, os autores verificaram que diferentes sensibilidades cruzadas a gases interferentes podem ocorrer mesmo em sensores intra-modelos. Apesar de usar como protocolo os mesmos parâmetros de avaliação, esse fato corrobora com a necessidade de avaliação e calibração de cada sensor de maneira exclusiva, ainda que sejam de mesmo modelo ou do mesmo monitor.

O trabalho realizado por Cui et al. (2021) utilizou sensores Alphasense série B4 para CO,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ . Os autores verificaram que o sensor de CO foi o menos afetado pelas concentrações dos outros elementos gasosos. Esse fato está vinculado diretamente a sua elevada concentração, dada em ppm, frente aos demais compostos avaliados, dados em ppb. Sendo assim, se ocorre algum tipo de interferência desses outros compostos dados em ppb, no sensor de CO, a variação obtida em ppb seria extremamente pequena (0,001 ppm) e, portanto, desprezível. Os autores verificaram também, que o sensor de  $\text{O}_3$  é gravemente afetado pela presença de  $\text{NO}_2$  e que para o sensor de  $\text{SO}_2$  ocorre uma relação negativa com o aumento da concentração dos gases de CO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  (Cui et al., 2021). Frente ao último resultado, o presente trabalho não encontrou esse efeito, à medida que somente verificou influências positivas no sensor de  $\text{SO}_2$  na presença de CO.

A deriva de longo prazo foi investigada para todos os sensores analisados nesse trabalho (CO,  $\text{O}_3$  e  $\text{SO}_2$ ). Se verificou que as acurácias dos dados obtidos diminuem conforme aumenta o tempo de ensaio, fato causado provavelmente pela perda de sensibilidade do sensor, que foi mais acentuada nos sensores de  $\text{O}_3$  e  $\text{SO}_2$  do que no sensor de CO. Não foi possível encontrar um fator de deriva único e o motivo exato desse desvio. Pode-se relacionar a inúmeros fatores que podem estar ligados as condições ambientais, a construção do monitor, a perda de sensibilidade ou ainda ao tempo de vida do sensor. Portanto, recomenda-se que o sensor de CO seja avaliado pelo menos a cada 60 dias, o sensor de  $\text{O}_3$  a cada 30 dias, enquanto que o sensor de  $\text{SO}_2$  a cada 15 dias. Apesar da deriva de longo prazo ser avaliada com menor frequência na literatura do que os demais parâmetros citados ao longo desse trabalho, ela é importante por determinar o tempo pelo qual os sensores poderão ser usados com confiabilidade, definindo, portanto, a frequência de

calibração demandada (Liu et al., 2020). Os dados obtidos por Wei et al. (2018) durante a avaliação de sensores de baixo custo para CO e O<sub>3</sub> (Alphasense série B4) não demonstraram um padrão claro de variação, entretanto os autores conseguiram verificar que a deriva foi menor que 2 ppb e 0,02ppm para O<sub>3</sub> e CO, respectivamente, para um tempo de análise de 2 meses.

A interferência de temperatura somente foi avaliada para o sensor de CO de forma efetiva, já que o gás O<sub>3</sub> não conseguiu ser detectado com precisão pelo sensor de baixo custo nem pelo analisador de referência, o que pode estar associado a instabilidade desse gás frente a temperatura, ou ainda, a algum fator interferente presente na construção do sistema. E, o SO<sub>2</sub> não dispunha de quantidade necessária de gás para a avaliação desse parâmetro. Sendo assim, para o sensor de CO, se verificou que a variação da temperatura é capaz de gerar interferências significativas nas leituras realizadas. De forma geral, temperaturas menores (11°C) geraram maiores distúrbios de sensibilidade, quando comparadas com temperaturas mais elevadas empregadas (20 °C e 31°C).

Cui et al. (2021), em seus testes realizados em âmbito laboratorial com temperaturas de -10 a 40°C, também verificaram que a temperatura é capaz de afetar as leituras realizadas por sensores eletroquímicos de baixo custo. Os autores relataram que a resposta do sinal para os sensores de CO e SO<sub>2</sub> (Alphasense série B4) aumenta à medida que ocorre o aumento da temperatura. Essa tendência é realmente observada nos gráficos apresentados, entretanto, verifica-se visualmente que ocorre uma leve diminuição próximo à temperatura de 30°C (figura 5.26). Sendo assim, o perfil para CO encontrado pelos autores corresponde à mesma tendência verificada nesse trabalho. Para O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>, os autores verificaram que as tensões de saída diminuíram junto com o aumento da temperatura. Dentre os gases analisados por Cui et al. (2021), o CO foi o gás mais estável frente as variações de temperatura. Normalmente, a temperatura mais baixa resulta em menor sensibilidade em sensores eletroquímicos, enquanto que a temperaturas mais elevadas costumam ser mais sensíveis (Cui et al., 2021). Apesar disso, não é incomum encontrar na literatura relatos com resultados diferentes, visto que cada metodologia empregada pode acarretar em discrepâncias quanto ao ajuste de temperatura e, portanto, alterar

significativamente a forma e resposta obtida pelos sensores de baixo custo (Cui et al., 2021; Liu et al., 2020).

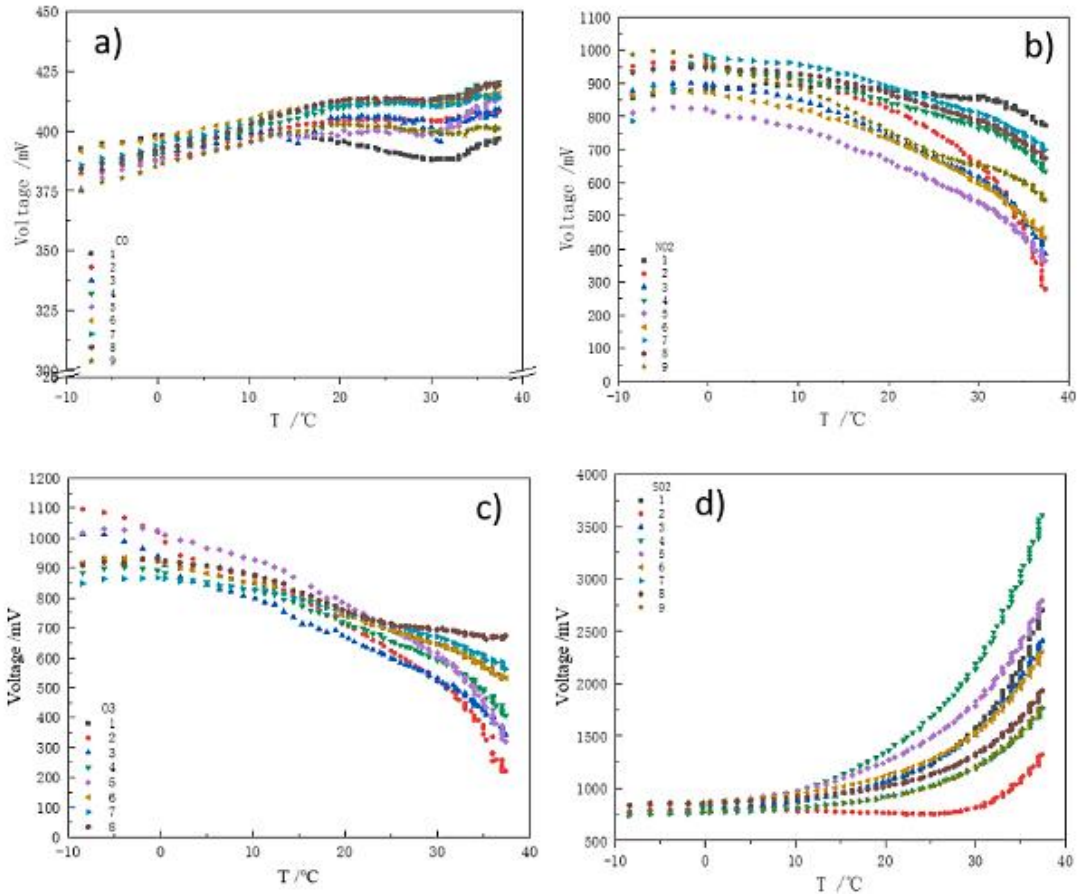


Figura 5.26 Desempenho obtido pelo trabalho de Cui et al. (2021) para diferentes unidades de sensores de gás (CO (a), NO<sub>2</sub> (b), O<sub>3</sub> (c) e SO<sub>2</sub> (d)) em diferentes temperaturas (-10 °C a 40 °C).

Existe uma crescente necessidade do uso de sensores de baixo custo em diversos setores da sociedade, por isso, estudos atuais estão frequentemente avaliando parâmetros de desempenho relacionados a esses sensores. Há consenso geral de que essas verificações devem ser preferencialmente realizadas em laboratório do que em campo, pois tendem a produzir melhores análises sob condições controladas. É difícil, também, encontrar um único estudo que aborde toda a gama de parâmetros disponíveis para avaliação. Geralmente são empregadas diferentes configurações experimentais, sensores com tempo de vida variados (e geralmente não especificados nos trabalhos), analisadores de referência e condições ambientais. Além disso, devido à alta variabilidade de marcas analisadas, a comparação com dados da literatura acaba sendo dificultada, visto que cada avaliação



é particular e inerente de cada sensor verificado. Sendo assim torna-se inviável a comparação direta das avaliações dos sensores entre si a fim de gerar conclusões generalizadas (Lewis; Schneidmesser; Peltier, 2018).

## 6. CONCLUSÕES

Medições adequadas e capazes de gerar dados confiáveis são essenciais para a compreensão e o monitoramento de atmosferas reais, que são ambientes espacialmente heterogêneos. Nesse sentido, esse trabalho construiu um sistema para calibração e a avaliação de parâmetros de desempenho em sensores de baixo custo com o uso de analisadores de referência e materiais adequados. Esse sistema não demonstrou vazamentos e/ou interferências gasosas externas. De maneira geral, apresentou bom desempenho quanto a geração e quantificação de atmosferas gasosas, apresentando leituras estáveis, repetíveis e próximas daquelas pré-estipuladas no sistema de multicalibração. Nesse sistema, as leituras realizadas pelos analisadores de referência apresentaram precisão superior a 99,57% e acurácia maior que 95,88%. As variações obtidas pelo *bias* (viés) foram extremamente baixas e próximas a zero. Sendo assim, foi constatado que o sistema construído não afetou consideravelmente a qualidade dos dados obtidos pelos analisadores de referência empregados, e portanto, é adequado para a realização dos ensaios envolvendo sensores de baixo custo.

Os sensores de baixo custo para CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> pertencentes ao monitor DR1000L (Scentroid) não apresentaram desvios significativos nos ensaios de *baseline drift* realizados e, assim, não houve nenhuma correção de dados relacionada a esse parâmetro de avaliação. Além disso, apresentaram elevada correlação linear com os analisadores de referência e ótima precisão (>95%) relacionada aos dados obtidos. Antes da calibração I, os sensores apresentavam, de forma geral, baixa acurácia e elevada variação de *bias*, o qual configuram um sensor não calibrado e, portanto, não confiável. A exceção disso, somente o sensor de SO<sub>2</sub> apresentou, em baixas concentrações (0,038 e 0,096 ppm), boa concordância em relação aos analisadores de referência na vigência da calibração original. Em suma, a calibração realizada

nesse trabalho foi capaz de corrigir os sensores de baixo custo para obtenção de dados com  $R^2_{ADJ}$  próximo a 1 em relação aos analisadores de referência, elevada acuracidade (>89%) e baixo *bias* (próximos a zero). Os ensaios de tempo de resposta ( $t_{90}$ ) apresentaram 60,63 (0 – 30 ppm), 81,135 (0 – 0,281 ppm) e 33,715 (0 – 0,248 ppm) segundos, respectivamente para CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub> e não estão de acordo com o descrito pela fabricante Scentroid. Não se verificou intervenções significativas de gases poluentes para o sensor de CO com nenhum nível de concentração de SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>. O mesmo ocorreu para o sensor de O<sub>3</sub> na vigência de concentrações de CO e SO<sub>2</sub>. O sensor de SO<sub>2</sub> não apresentou nenhuma perturbação relacionada a presença do O<sub>3</sub>, entretanto, apresentou variações significativas na presença de atmosferas de CO, apresentando, inclusive, forte correlação linear entre si. Os ensaios de deriva de longo prazo sugerem uma necessidade de calibração de, pelo menos, 60 dias para o sensor de CO, 30 dias para o sensor de O<sub>3</sub> e de 15 dias para o sensor de SO<sub>2</sub>. A partir do ensaio relacionado a interferência de diferentes temperaturas realizado para o sensor de CO pode ser inferido que existe relação entre a variação de temperatura e a qualidade de dados obtida. A análise desse último parâmetro estimou que temperaturas menores (11°C) geraram maiores distúrbios de sensibilidade, quando comparadas com temperaturas mais elevadas empregadas (31°C). É importante salientar que todos resultados obtidos são, exclusivamente, válidos para o modelo e para a unidade de sensores avaliados por esse trabalho nas condições citadas pela metodologia.

Os sensores de baixo custo avaliados nesse estudo são adequados para o monitoramento da qualidade do ar quando seus parâmetros de desempenho são conhecidos e seus sistemas encontram-se devidamente calibrados. Para tanto, esse trabalho sugeriu um protocolo construído com base na compilação de vários trabalhos disponíveis, visando sua inserção como parte de uma rotina laboratorial aplicada ao uso de sensores de baixo custo. Nesse sentido, esse trabalho também buscou, a partir do estudo realizado com o monitor DR1000L (Scentroid), demonstrar evidências da real necessidade do conhecimento prévio do monitor e dos sensores a serem utilizados, para que, assim, se obtenha dados confiáveis quando envolvidos em avaliações da qualidade do ar.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As propostas de trabalhos futuros incluem:

- a) Continuidade da avaliação relacionada a interferência da temperatura nos sensores de baixo custo, inserindo mais pontos de análise de temperatura;
- b) verificação de outros gases potencialmente interferentes as leituras realizadas pelos sensores de baixo custo;
- c) avaliação da interferência da umidade relativa nos dados obtidos pelos sensores de baixo custo;
- d) realização de testes em campo próximos a estações de monitoramento tradicionais;
- e) Realizar cartas de controle do processo analítico com periodicidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRUZZI, RAFAEL COLOMBO. **Aplicação de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e zeólitas em sensores para metano de mina de carvão**. 166 f. 2017. - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2017.

AGBROKO, Samuel O.; COVINGTON, James. A novel, low-cost, portable PID sensor for the detection of volatile organic compounds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 275, n. August, p. 10–15, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.173>

AGUIAR, ERICK FREDERICO KILL. **Calibração de sensores de baixo custo para monitoramento da qualidade do ar no distrito federal**. 164 f. 2016. - Universidade de Brasília, 2016.

ALPHASENSE. **Alphasense Application Note AAN 104 How Electrochemical Gas Sensors Work Gas diffusion barrier**. Reino Unido: [s. n.], 2005. Disponível em: [http://www.alphasense.com/pdf/AAN\\_104.pdf](http://www.alphasense.com/pdf/AAN_104.pdf)

ALPHASENSE. **Introduction to Photolionisation Detection (PID) - Alphasense Application Note AAN 301-04**. Reino Unido. 2010.

ANSI. **American national Standarts Institute**. 2019. Disponível em: <https://www.ansi.org/>.

AQ-SPEC. **Air Quality Sensor Performance Evaluation Center**. 2019. Disponível em: [http://www.aqmd.gov/aq-spec/evaluations#&MainContent\\_C001\\_Col00=2](http://www.aqmd.gov/aq-spec/evaluations#&MainContent_C001_Col00=2).

AQICN. **Worldwide Environment Protection Agencies**. 2019. Disponível em: <https://aqicn.org/links/pt/>.

AQMD. **South Coast Air Quality Management District**. 2019. Disponível em: <http://www.aqmd.gov/>.

ASTM. **New Practice for Performance Evaluation of Ambient Air Quality Sensors and Other Sensor-Based Instruments**. 2018.

BARON, Ronan; SAFFELL, John. Amperometric Gas Sensors as a Low Cost Emerging Technology Platform for Air Quality Monitoring Applications: A Review. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 1553–1566, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00620>

BENAMMAR, Mohieddine *et al.* A smart rig for calibration of gas sensor nodes: Test and deployment. **DTS 2020 - IEEE International Conference on Design and Test of Integrated Micro and Nano-Systems**, [s. l.], n. i, p. 18–20, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/DTS48731.2020.9196182>

BOCCI, Velio. **Oxygen-Ozone Therapy: A Critical Evaluation**. Itália: Springer, 2002.

BOEM. **30 CFR Part 550 - Air Quality Control, Reporting and Compliance**. 2016.

Seção 65, p. 19718–19816. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i500006a614>

BOGUE, Robert. Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies. **Sensor Review**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 133–140, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/SR-09-2014-696>

BRASIL. **Ministério da Saúde- Mortes devido à poluição aumentam 14% em dez anos no Brasil**. 2019. Disponível em: <https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/45500-mortes-devido-a-poluicao-aumentam-14-em-dez-anos-no-brasil>. Acesso em: 10 ago. 2020.

BRASIL. **Padrões de Qualidade do Ar**. 2018. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar.html>.

CASTELL, Nuria *et al.* Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates? **Environment International**, [s. l.], v. 99, p. 293–302, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.007>

CASTELL, Nuria *et al.* Mobile technologies and services for environmental monitoring: The Citi-Sense-MOB approach. **Urban Climate**, [s. l.], v. 14, p. 370–382, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.08.002>

CEN. **European Committee for Standardization**. 2019. Disponível em: <https://www.cen.eu/Pages/default.aspx>.

CHOU, J. **Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications**. [S. l.]: McGraw-Hill, 2000.

CLEMENTS, Andrea L. *et al.* Low-cost air quality monitoring tools: From research to practice (A workshop summary). **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 1–20, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s17112478>

COCKER, David R.; FLAGAN, Richard C.; SEINFELD, John H. State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 12, p. 2594–2601, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0019169>

COLLIER-OXANDALE, Ashley *et al.* Field and laboratory performance evaluations of 28 gas-phase air quality sensors by the AQ-SPEC program. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 220, n. October 2019, p. 117092, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117092>

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 491 , de 19 de novembro de 2018**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União**. 2018. Disponível em: [http://www.itamaraty.gov.br/images/ed\\_desenvsust/BRASIL-iNDC-portugues.pdf](http://www.itamaraty.gov.br/images/ed_desenvsust/BRASIL-iNDC-portugues.pdf)

CRUZ, Lícia P. S.; CAMPOS, Vânia P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 5, p. 1180–1189, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422008000500047>

CUI, Houxin *et al.* A new calibration system for low-cost Sensor Network in air pollution

monitoring. **Atmospheric Pollution Research**, [s. l.], v. 12, n. 5, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.03.012>

DAVIS, Mackensie; MASTEN, Susan J. **Princípios de Engenharia Ambiental**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

DEVORE, Jay L. **Probabilidade e Estatística para Engenharia e Ciências**. São Paulo: CENGAGE Learning, 2006.

DINH, Trieu Vuong *et al.* A review on non-dispersive infrared gas sensors: Improvement of sensor detection limit and interference correction. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 231, p. 529–538, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.040>

EPA. **Air Sensor Toolbox**. 2019. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-sensor-toolbox>.

EPA. **Criteria Air Pollutants**. 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>. Acesso em: 30 jul. 2020.

EPA. **Guidance for Quality Assurance Project Plans**. 2002. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/g5-final.pdf>

EPA. **Quality Assurance Systems Pollution Measurement Handbook for Air Volume II Ambient Air Quality Monitoring Program**. Estados Unidos. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.16309/j.cnki.issn.1007-1776.2003.03.004>

EUNETAIR. **European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability**. 2020. Disponível em: <http://www.eunetair.it/>. Acesso em: 18 jul. 2020.

FIDÉLIS, Giberto Carlos. **O que é Histerese ?**. 2006.

FINE, George F *et al.* Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. **Sensors**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 5469–5502, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s100605469>

FUNG, Pak Lun. Calibration of Atmospheric Measurements in Low-cost Sensors. **spring**, [s. l.], 2019.

GAO, Yi *et al.* Mosaic: A low-cost mobile sensing system for urban air quality monitoring. **Proceedings - IEEE INFOCOM**, [s. l.], v. 2016-July, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/INFOCOM.2016.7524478>

GEIGER, Rudolf; ARON, Robert H.; TODHUNTER, Paul. Influence of the Underlying Surface on the Adjacent Air Layer. *In*: THE CLIMATE NEAR THE GROUND. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1995. p. 123–196. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-322-86582-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-322-86582-3_4)

GOMES, Paulo Alexandre Marques Vieira. **Utilização de sensores de baixo custo na medição de monóxido de carbono no ar ambiente**. 110 f. 2015. - Instituto Superior de Engenharia do Porto, [s. l.], 2015. Disponível em:

[http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/8059/1/DM\\_PauloGomes\\_2015\\_MEIM.pdf](http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/8059/1/DM_PauloGomes_2015_MEIM.pdf)

GU, Qijun; MICHANOWICZ, Drew R.; JIA, Chunrong. Developing a modular unmanned aerial vehicle (UAV) platform for air pollution profiling. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 1–14, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s18124363>

GUIMARÃES, Claudinei de Souza. **Controle e monitoramento de poluentes atmosféricos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

HAYNES, William M. **Handbook of chemistry and physics**. 97. ed. Colorado: CRC Press, 1997.

IDREES, Zeba; ZHENG, Lirong. Low cost air pollution monitoring systems: A review of protocols and enabling technologies. **Journal of Industrial Information Integration**, [s. l.], v. 17, n. December 2019, p. 100123, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jii.2019.100123>

IEMA. **Programa de Qualidade do Ar**. São Paulo. 2012. Disponível em: <https://iema-site-staging.s3.amazonaws.com/padroes-final01.pdf>

INASAKI, I; TÖNSHOFF, Hans Kurt. **Sensors Applications**. Alemanha: [s. n.], 2001. v. 1

INCROPERA, Frank P. *et al.* **Fundamentos de Transferência de calor e de massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

IPCC. **Intergovernmental Panel on Climate Change-Global Warming of 1.5 Degrees Celcius**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>

JOBERT, Gabriel *et al.* Millimeter-sized particle sensor using a wide field of view monolithic lens assembly for light scattering analysis in Fourier domain. *In:* , 2020. (Yakov Soskind & Lynda E. Busse, Org.) **Photonic Instrumentation Engineering VII**. [S. l.]: SPIE, 2020. p. 24. Disponível em: <https://doi.org/10.1117/12.2544185>

KARAGULIAN, F. *et al.* **Review of sensors for air quality monitoring**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.2760/568261>

KARAGULIAN, Federico *et al.* Review of the Performance of Low-Cost Sensors for Air Quality Monitoring. **Atmosphere**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 506, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/atmos10090506>

LACAVA, Carlos Ibsen Vianna. Emissões Atmosféricas. *In:*  EMISSÕES ATMOSFÉRICAS. Brasília: [s. n.], 2002. p. 373.

LALAUZE, René. **Chemical Sensors and Biosensors**. Londres: [s. n.], 2012.

LEWIS, Alastair C.; SCHNEIDEMESSER, Erika von; PELTIER, Richard E. **Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition: overview of topic and future applications**. Suíça, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biopsychem.2014.07.012>.



LIU, Xiaoting *et al.* Low-cost sensors as an alternative for long-term air quality monitoring. **Environmental Research**, [s. l.], v. 185, n. March, p. 109438, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109438>

MAAG, Balz; ZHOU, Zimu; THIELE, Lothar. A Survey on Sensor Calibration in Air Pollution Monitoring Deployments. **IEEE Internet of Things Journal**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 4857–4870, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/JIOT.2018.2853660>

MEAD, M. I. *et al.* The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 70, n. 2, p. 186–203, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.060>

MEMMERT. **Climate chamber ICH260L**. 2021. Disponível em: <https://www.memmert.com/products/climate-chambers/climate-chamber/ICH260L/>. Acesso em: 2 ago. 2021.

MILLER, James N.; MILLER, Jane C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 50. ed. Inglaterra: Pearson Education Limited, 2005.

MONICO, Francisco Galera João *et al.* ACURÁCIA E PRECISÃO: REVENDO OS CONCEITOS DE FORMA ACURADA Accuracy and Precision: reviewing the concepts by means of an accurate procedure. **Boletim de Ciências Geodesicascias**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 469–483, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/2.1.1815.8086>

MONTGOMERY, Douglas C .; RUNGER, George C . **Probabilidade e Estatística I Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

MORAWSKA, Lidia *et al.* Applications of low-cost sensing technologies for air quality monitoring and exposure assessment: How far have they gone? **Environment International**, [s. l.], v. 116, n. April, p. 286–299, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.018>

NASCIMENTO, E P *et al.* Revisão dos desenvolvimentos recentes em nanofibras de SnO 2 para aplicação em sensores de gás. **Revista eletrônica de materiais e processos**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 71–98, 2018.

ØGENDAL, Lars. Light Scattering a brief introduction. **University of Copenhagen**, [s. l.], n. February, p. 3–4, 2016.

PAPAPOSTOULOU, Vasileios *et al.* Development of an environmental chamber for evaluating the performance of low-cost air quality sensors under controlled conditions. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 171, p. 82–90, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.003>

POLIDORI, Andrea; PAPAPOSTOULOU, Vasileios; ZHANG, Hang. **Laboratory Evaluation of Low-Cost Air Quality Sensors**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: <http://www.aqmd.gov/docs/default-source/aq-spec/protocols/sensors-lab-testing-protocol6087afefc2b66f27bf6fff00004a91a9.pdf?sfvrsn=2>

RAI, Aakash C. *et al.* End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 607–608, p. 691–705, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.266>

ROSOLINO, Paula. **Utilização de espectrofotômetro infravermelho portátil para a avaliação preliminar rápida de compostos orgânicos voláteis (btex) em amostras de efluentes líquidos.** São Paulo: [s. n.], 2012.

ROYSTON, J. P. An Extension of Shapiro and Wilk ' s W Test for Normality to Large Samples Author ( s ): J . P . Royston Source : Applied Statistics , Vol . 31 , No . 2 ( 1982 ), pp . 115-124 Published by : Blackwell Publishing for the Royal Statistical Society Stable UR. **Applied statistics**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 115–124, 1982.

SCENTROID. **DR1000 Flying Laboratory.** 2017.

SCENTROID. **Scentroid Dr1000 Scentroid Dr1000.** 2016.

SCENTROID. **Scentroid Sensor List - Technical Information.** 2018.

SCHOLZ, Louisa *et al.* Carbon dioxide sensor for mobile devices: A novel approach for low-power consuming, highly sensitive NDIR sensors. **Proceedings of IEEE Sensors**, [s. l.], v. 07, p. 6–8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808788>

SEEG. **EMISSÕES TOTAIS.** 2019. Disponível em: [http://plataforma.seeg.eco.br/total\\_emission](http://plataforma.seeg.eco.br/total_emission).

SHAPIRO, Author S S; WILK, M B. An Analysis of Variance Test for Normality ( Complete Samples ) Published by : Biometrika Trust Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2333709>. **Biometrika**, [s. l.], v. 52, n. 3/4, p. 591–611, 1965.

SILVA, Mauricio Soares da; PIMENTEL, Luiz Claudio Gomes. DESAFIOS E ESTRATÉGIAS DE CONTROLE DA QUALIDADE DO AR EM REGIÕES METROPOLITANAS. **Diversidade e Gestão**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 107–126, 2017.

SKOOG *et al.* **Fundamentos de Química Analítica.** 2. ed. [S. l.]: CENGAGE Learning, 2014.

SOHN, Jae Ho *et al.* Characterisation of humidity dependence of a metal oxide semiconductor sensor array using partial least squares. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 131, n. 1, p. 230–235, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.11.009>

SPINELLE, L. *et al.* **Review of low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds.** Luxemburgo: [s. n.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2788/05768>

SPINELLE, L.; ALEIXANDRE, M; GERBOLES, M. **Protocol of evaluation and calibration of low-cost gas sensors for the monitoring of air pollution.** [S. l.: s. n.], 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.2788/9916>

SPINELLE, Laurent *et al.* Evaluation of metal oxides sensors for the monitoring of O3 in ambient air at Ppb level. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 54, n. January, p. 319–324, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET1654054>

SPINELLE, Laurent; GERBOLES, Michel; ALEIXANDRE, Manuel. Performance

evaluation of amperometric sensors for the monitoring of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in ambient air at ppb level. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 120, p. 480–483, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.676>

STETTER, Joseph R.; LI, Jing. Amperometric gas sensors - A review. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 108, n. 2, p. 352–366, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr0681039>

SUN, Li *et al.* Development and application of a next generation air sensor network for the Hong Kong marathon 2015 air quality monitoring. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 16, n. 2, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s16020211>

THERMO SCIENTIFIC. **146iQ Instruction Manual**. 2020a.

THERMO SCIENTIFIC. **48iQ Instruction Manual**. 2020b.

THERMO SCIENTIFIC. **49iQ Instruction Manual**. 2020c.

THERMO SCIENTIFIC. **IQ Series 111 Instruction Manual**. 2019.

THERMO SCIENTIFIC. **Model 450i**. 2015.

THERMO SCIENTIFIC. **Thermo Scientific 111iQ Zero**. 2017.

THOMPSON, Jonathan E. Crowd-sourced air quality studies: A review of the literature & portable sensors. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 11, p. 23–34, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2016.06.001>

UNIVERSITY OF TARTU. **Bias and its constituents**. [S. l.], 2021. Disponível em: [https://sisu.ut.ee/lcms\\_method\\_validation/51-Bias-and-its-constituents](https://sisu.ut.ee/lcms_method_validation/51-Bias-and-its-constituents). Acesso em: 16 jun. 2021.

VETELINO, John; REGHU, Aravind. **Introduction to Sensors**. Estados Unidos: [s. n.], 2011.

WANG, Chengxiang *et al.* Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. **Sensors**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s100302088>

WANG, Yang *et al.* Laboratory Evaluation and Calibration of Three Low-Cost Particle Sensors for Particulate Matter Measurement. **Aerosol Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 11, p. 1063–1077, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1100710>

WEI, Peng *et al.* Impact analysis of temperature and humidity conditions on electrochemical sensor response in ambient air quality monitoring. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], v. 18, n. 2, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s18020059>

WHITE, Richard M. *et al.* Sensors and “apps” for community-based: Atmospheric monitoring. **EM: Air and Waste Management Association’s Magazine for Environmental Managers**, [s. l.], n. MAY, p. 36–40, 2012.

WHO. **Air quality and health**. Copenhagen: WHO Europa, 2018. Disponível em: [https://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0004/381919/fs-sdg-air-quality-health-eng.pdf](https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/381919/fs-sdg-air-quality-health-eng.pdf)

WHO. **Air Quality Guidelines Global Update 2005**. 2005.

WHO. **Ambient air pollution - a major threat to health and climate.**, 2019. Disponível em: <https://www.who.int/airpollution/ambient/en/>. Acesso em: 9 jul. 2020.

WHO *et al.* Delivering On Air Quality, Climate Change And Health. p. 1–6, 2016. Disponível em: <http://maps.who.int/airpollution/>

WILLIAMS, Ron *et al.* Air Sensor Guidebook. *In*: EPA/600/R-14/159. Washington: EPA, 2014a. p. 1–5. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

WILLIAMS, Ron *et al.* **EPA Sensor Evaluation Report**. [S. l.: s. n.], 2014b. Disponível em: [http://www.epa.gov/research/airscience/docs/sensor-evaluation-report.pdf%5Cnhttp://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_report.cfm?dirEntryId=277270](http://www.epa.gov/research/airscience/docs/sensor-evaluation-report.pdf%5Cnhttp://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=277270)

WILLIAMS, Ron *et al.* **Peer Review and Supporting Literature Review of Air Sensor Technology Performance Targets**. [S. l.: s. n.], 2018.

WWF. **As Mudanças Climáticas**. [S. l.], 2019. Disponível em: [https://www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/reducao\\_de\\_impactos2/clima/mudancas\\_climaticas2/](https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mudancas_climaticas2/).

XIONG, Linhongjia; COMPTON, Richard G. Amperometric gas detection: A review. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 7152–7181, 2014.

YUNUSA, Zainab *et al.* Gas Sensors : A Review. **Sensors & Transducers**, [s. l.], v. 168, n. 4, p. 61–75, 2014.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Descrição do princípio de operação dos analisadores de referência Thermo Scientific

#### Analisador de Monóxido de Carbono (CO), Modelo 48i

O analisador de monóxido de carbono (CO) utiliza a tecnologia de correlação de filtro de gás (GFC – *GasFilterCorrelation*) para medir a concentração de monóxido de carbono no ar, baseia-se no princípio de que o monóxido de carbono (CO) absorve a radiação infravermelha em um comprimento de onda de 4,6 microns. A amostra flui através do caminho óptico (figura 1A). A radiação da fonte infravermelha é dividida e após passa através de um filtro de gás alternando entre CO e N<sub>2</sub>. A radiação passa então por um filtro de interferência de passagem estreita e entra no caminho óptico onde ocorre a absorção do gás pela amostra. A radiação infravermelha sai do caminho óptico e vai para o detector infravermelho. O filtro de gás de CO atua para produzir um feixe de referência, que não pode ser mais atenuado pelo CO na célula de amostra. O filtro de N<sub>2</sub> é transparente à radiação infravermelha e produz um feixe de medição, que pode ser absorvido pelo CO na célula. O sinal do detector dividido é modulado pela alternância entre os dois filtros de gás com uma amplitude relacionada à concentração de CO na célula da amostra. Outros gases não causam modulação do sinal do detector, pois absorvem a referência e medem os feixes igualmente. Assim, a correlação do filtro de gás – GFC (*GasFilterCorrelation*) responde especificamente ao CO.

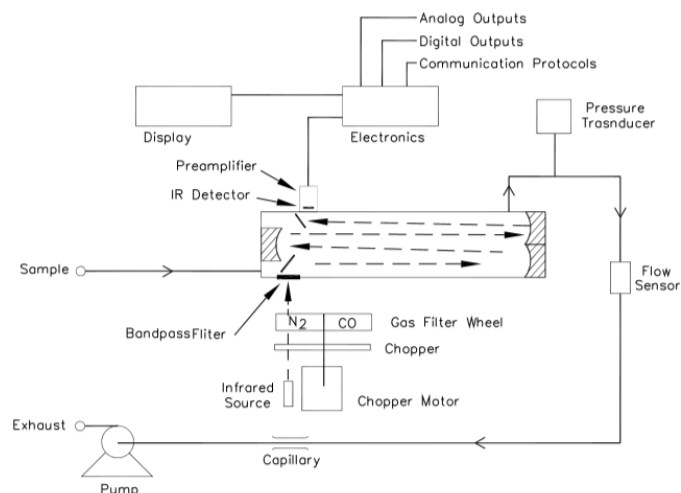


Figura 1A-Diagrama esquemático do analisador de CO (Modelo 48i, ThermoScientific)

Analisador de Ozônio (O<sub>3</sub>), Modelo 49i

O analisador de ozônio opera com o princípio em que as moléculas de ozônio (O<sub>3</sub>) absorvem a luz UV no comprimento de onda de 254 nm. A absorção em que a luz UV é absorvida está diretamente relacionada com a concentração de ozônio, conforme descrito pela Lei de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-ABC}$$

Onde:

A = coeficiente de absorção molecular, 308 cm<sup>-1</sup> (a 0° C e 1atm)

B = comprimento da célula, 38 cm

C = concentração de ozônio em partes por milhão (ppm)

I = intensidade da luz UV da amostra com ozônio (gás de amostra)

I<sub>0</sub> = intensidade da luz UV da amostra sem ozônio (gás de referência)

A amostra é coletada e é dividida em duas correntes de gás, conforme figura 2A. Uma corrente de gás passa através de um purificador de ozônio para se tornar o gás de referência (I<sub>0</sub>). O gás de referência passa por uma válvula solenoide. O gás de amostra (I) passa diretamente para a válvula solenóide da amostra. As válvulas solenóides alternam os fluxos de referência e de amostra de gás entre as células A e B a cada 10 segundos. Quando a célula A contém o gás de referência, a célula B contém o gás de amostra e vice-versa. As intensidades de luz UV de cada célula são medidas pelos detectores A e B. Quando as válvulas solenóides trocam os fluxos de referência e de amostra de gás para células opostas, as intensidades de luz são desconsideradas por vários segundos para permitir que as células sejam "limpas". Para calibração do analisador, o ozônio utilizado é gerado pelo gerador interno de O<sub>3</sub> do multicalibrador, modelo 146i ThermoScientific, descrito anteriormente.

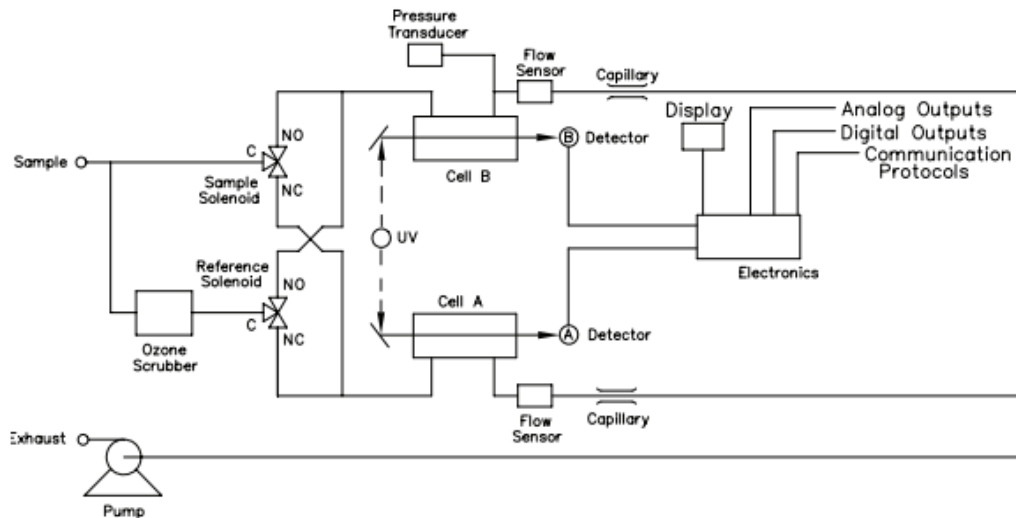
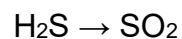


Figura 2A-Diagrama esquemático do analisador de Ozônio (O<sub>3</sub>) ThermoScientific.

### Analisador de H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>, Modelo 450i.

O analisador opera com o princípio de que o H<sub>2</sub>S pode ser convertido em SO<sub>2</sub>. As moléculas de SO<sub>2</sub> absorvem a luz ultravioleta (UV) e ficam excitadas em um comprimento de onda, depois decaem para um estado de energia mais baixo, emitindo luz UV em um comprimento de onda diferente, de acordo com a equação:



Quando a amostra entra no analisador (figura 3A) é desviada para um conversor ou é conduzida diretamente para um “kicker” de hidrocarboneto. Quando a amostra passa pelo conversor, a resposta do instrumento representa a leitura combinada de enxofre (CS), ou seja, a soma de SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e qualquer espécie residual de enxofre reduzido. Ao ignorar o conversor, o equipamento lê apenas SO<sub>2</sub>. A diferença entre os dois sinais é a leitura inferida de H<sub>2</sub>S.

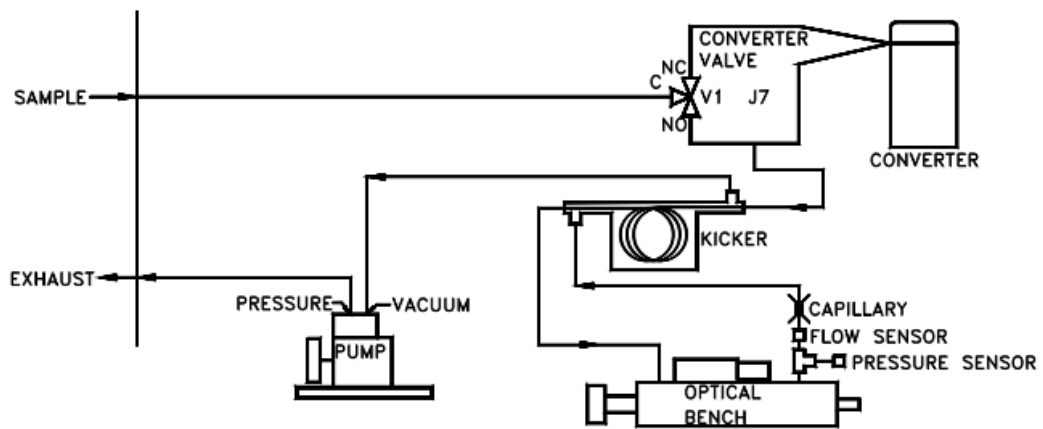


Figura 3A-Diagrama esquemático do analisador H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>, Modelo 450i ThermoScientific

Tanto a amostra que entra diretamente no equipamento ou a que é processada no conversor, flui através de um “kicker” que remove hidrocarbonetos. As moléculas de SO<sub>2</sub> passam pelo “kicker” de hidrocarbonetos sem serem afetadas. A amostra então passa pela a câmara de fluorescência, onde a luz UV pulsante excita as moléculas de SO<sub>2</sub>. À medida que as moléculas de SO<sub>2</sub> excitadas decaem para estados de energia mais baixos, elas emitem luz UV que é proporcional à concentração de SO<sub>2</sub>. Um filtro (*bandpass*) permite que apenas os comprimentos de onda emitidos pelas moléculas de SO<sub>2</sub> excitadas atinjam o tubo fotomultiplicador (PMT). O fotodetector, localizado na parte traseira da câmara de fluorescência, monitora continuamente a fonte de luz UV pulsante sendo conectado a um circuito que compensa as flutuações na luz UV. Quando a amostra sai do caminho ótico, ela passa através de um sensor de fluxo, um capilar e ao lado do “kicker” de hidrocarboneto para então sair pela exaustão.



## ANEXOS

## ANEXO A – Certificados de Calibração dos analisadores de referência Thermo Scientific fornecidos pelo técnico da Aires Serviços Ambientais



Aires Serviços Ambientais  
Rua Desembargador Sampaio nº 386, Praia do Canto - Vitória - ES  
Telefone: (27) 2142-0868 / 2142-0869  
site: www.aires.com.br



RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO - ANALISADOR DE MONÓXIDO DE CARBONO					
Número do certificado:	PUC-003		Data de emissão:	23/03/2020	
DADOS DO CLIENTE					
Solicitante: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul					
Endereço: Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre - RS					
CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA					
Item de calibração:	Analisador de Monóxido de Carbono		Data da calibração:	19/03/2020	
Marca/Modelo:	THERMO/ 48iQ		Hora início / fim:	13:00/14:00	
Método medição	Infravermelho não dispersivo		Fundo de escala (ppm):	50	
Número Serial:	1192884883				
Marca / Mod Calibrador:	THERMO/146iQ		Marca/mod. Gerador Ar zero:	THERMO/111iQ	
Número Serial:	1192884882		Número Serial:	CM19360125	
Cert. Calibração:			Pressão Ar zero:	45 PSI	
Data Calibração:	Validade:				
Local:	Laboratório Química Industrial				
CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO ANALISADOR					
Componentes medidos	Range de medição (ppm)		Menor limite inferior detectável (média 60s)		
	Mínimo	Máximo	Desvio de zero (24 horas)		
CO	0	50	Desvio de span (range total)	± 1	%
			Linearidade (range total)	± 1	%
			Precisão	0,1	ppm
PROCEDIMENTO APLICADO					
Leitura da resposta do instrumento em comparação ao conjunto de calibração multicalibrador e gás padrão.					
GÁS PADRÃO UTILIZADO					
Cilindro Nº	4616		Concentração (ppm)	2489	
Certificado Nº	41985412		Data de fabricação:	16/12/2019	
Pressão:	140Kgf/cm2		Validade:	16/12/2024	
DADOS DA CALIBRAÇÃO					
DADOS INICIAS			DADOS FINAIS		
CO COEF	1		CO COEF	0,970	
CO BKG (ppm)	0		CO BKG (ppm)	1,562	
VERIFICAÇÃO ZERO / SPAN					
ESCALA	LEITURA CALIBRADOR (ppm)		LEITURA INSTRUMENTO (ppm)		DIFERENÇA %
0%	0,000		1,6		1,6
80%	40,000		39,9		0,25
CALIBRAÇÃO LINEAR MULTIPONTO					
ESCALA	LEITURA CALIB (ppm)	LEITURA INST (ppm)	DIFERENÇA %	ERRO ESCALA COMPLETA %	
0%	0,000	0,000	0	0	
20%	10,000	9,800	2	0,4 AJUSTADO	
40%	20,000	20,300	1,5	0,6 AJUSTADO	
60%	30,000	30,500	1,67	1	
80%	40,000	39,900	0,25	0,2	



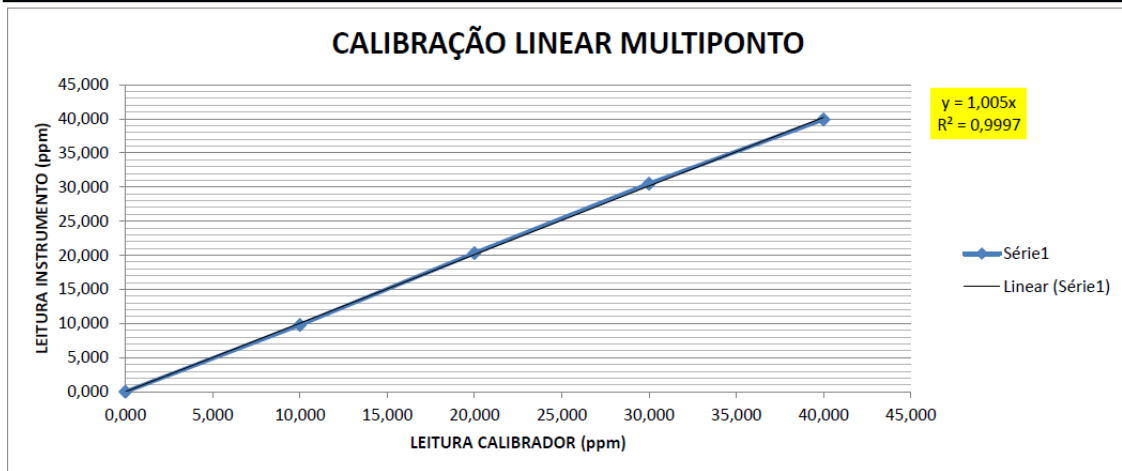
Aires Serviços Ambientais  
Rua Desembargador Sampaio nº 386, Praia do Canto - Vitória - ES  
Telefone: (27) 2142-0868 / 2142-0869  
site: www.aires.com.br



### RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO - ANALISADOR DE MONÓXIDO DE CARBONO

Número do certificado:	PUC-003	Data de emissão:	23/03/2020
------------------------	---------	------------------	------------

#### GRÁFICO DA CALIBRAÇÃO LINEAR MULTIPONTO



#### STATUS DA CALIBRAÇÃO

STATUS	APROVADO	AJUSTE EFETUADO	SIM
CONCLUSÃO	O analisador encontra-se em condições de utilização, em conformidade com os testes executados e apto a executar monitoramento contínuo de concentração de CO, considerando a incerteza de medição declarada pelo fabricante de $\pm 2\%$		

#### NOTAS E INFORMAÇÕES ADICIONAIS

- 1) Foi necessário ajuste, pois a diferença percentual foi maior que 2% fs, conforme procedimento adotado.
- 2) Todos os pontos na calibração linear multiponto, após ajuste, estão abaixo do limite de 2% da escala completa, para a "melhor linha reta" segundo a USEPA.

REALIZADO POR

Raphael Martins Cruz  
Especialista em Manutenção

APROVADO POR

Andler Magno Vieira de Melo  
Diretor Técnico - CREA ES 027001/D



Aires Serviços Ambientais  
 Rua Desembargador Sampaio nº 386, Praia do Canto - Vitória - ES  
 Telefone: (27) 2142-0868 / 2142-0869  
 site: www.aires.com.br



RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO - ANALISADOR DE OZÔNIO			
Número do certificado:	PUC-004	Data de emissão:	23/03/2020

DADOS DO CLIENTE	
Solicitante:	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Endereço:	Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre - RS

CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA			
Item de calibração:	Analizador de Ozônio	Data da calibração:	19/03/2020
Marca/Modelo:	THERMO/ 49iQ	Hora início / fim:	14:00/15:00
Método medição	Absorção Ultravioleta	Fundo de escala (ppm):	1
Número Serial:	1192884884		
Marca / Mod Calibrador:	THERMO/146iQ	Marca/mod. Gerador Ar zero:	THERMO/111iQ
Número Serial:	1192884882	Número Serial:	CM19360125
Cert. Calibração:		Pressão Ar zero:	45 PSI
Data Calibração:	Validade:		
Local:	Laboratório Química Industrial		

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO ANALISADOR					
Componentes medidos	Range de medição (ppm)		Menor limite inferior detectável (média 60s)	0,5	ppb
	Mínimo	Máximo		<1,0	ppb
O3	0	1	Desvio de zero (24 horas)	± 1	%
			Desvio de span (range total)	± 1	%
			Linearidade (range total)	± 1	%
			Precisão	0,1	ppb

PROCEDIMENTO APLICADO	
Leitura da resposta do instrumento em comparação ao conjunto de calibração multicalibrador e gás padrão.	

GÁS PADRÃO UTILIZADO			
Cilindro Nº	N.A	Concentração (ppm)	N.A
Certificado Nº	N.A	Data de fabricação:	N.A
Pressão:	N.A	Validade:	N.A

DADOS DA CALIBRAÇÃO			
DADOS INICIAS		DADOS FINAIS	
O3 COEF	1,029	O3 COEF	1,674
O3 BKG	2,5	O3 BKG	2,1

CALIBRAÇÃO ZERO / SPAN			
ESCALA	LEITURA CALIBRADOR (ppm)	LEITURA INSTRUMENTO (ppm)	DIFERENÇA %
0%	0,000	0,6	0,6
80%	0,786	0,788	0,3

CALIBRAÇÃO LINEAR MULTIPONTO				
ESCALA	LEITURA CALIB (ppm)	LEITURA INST (ppm)	DIFERENÇA %	ERRO ESCALA COMPLETA %
	0,000	0,000	0,000	0,000 AJUSTADO
	0,200	0,201	0,500	0,100 AJUSTADO
	0,400	0,400	0,000	0,000 AJUSTADO
	0,600	0,605	0,833	0,500 AJUSTADO
	0,786	0,788	0,254	0,200

GRÁFICO DA CALIBRAÇÃO MULTIPONTO	
----------------------------------	--

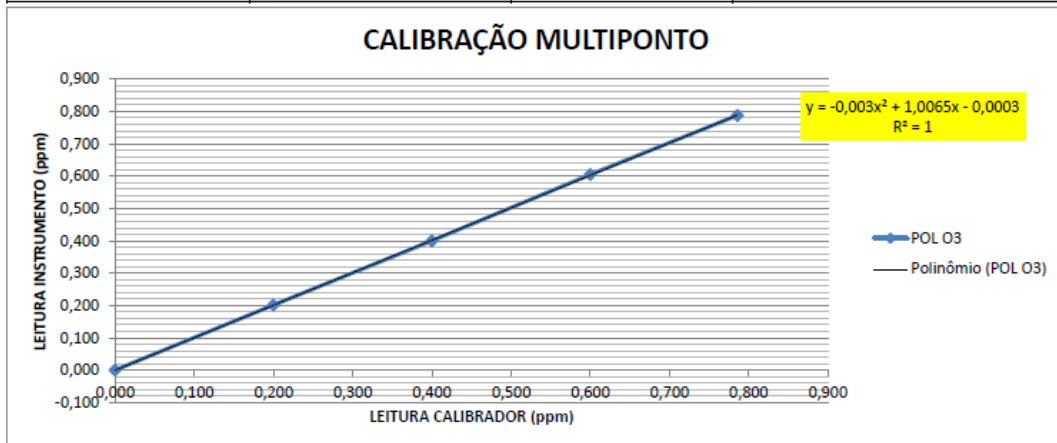


Aires Serviços Ambientais  
Rua Desembargador Sampaio nº 386, Praia do Canto - Vitória - ES  
Telefone: (27) 2142-0868 / 2142-0869  
site: www.aires.com.br



### RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO - ANALISADOR DE OZÔNIO

Número do certificado:	PUC-004	Data de emissão:	23/03/2020
------------------------	---------	------------------	------------



#### STATUS DA CALIBRAÇÃO

STATUS	APROVADO	AJUSTE EFETUADO	NÃO
CONCLUSÃO	O analisador encontra-se em condições de utilização, em conformidade com os testes executados e apto a executar monitoramento contínuo de concentração de O <sub>3</sub> , considerando a incerteza de medição declarada pelo fabricante de $\pm 2\%$		

#### NOTAS E INFORMAÇÕES ADICIONAIS

- 1) Foi necessário ajuste, pois a diferença percentual foi maior que 2% fs, conforme procedimento adotado.
- 2) Todos os pontos na calibração multiponto, após ajuste, estão abaixo do limite de 2% da escala completa, para a "melhor linha reta" segundo a USEPA.

REALIZADO POR

Raphael Martins Cruz  
Especialista em Manutenção

APROVADO POR

Andler Magno Vieira de Melo  
Diretor Técnico - CREA ES 027001/D



Aires Serviços Ambientais  
Rua Desembargador Sampaio nº 386, Praia do Canto - Vitória - ES  
Telefone: (27) 2142-0868 / 2142-0869  
site: www.aires.com.br



### RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO - ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE E GÁS SULFIDRICO

Número do certificado:	PUC-002	Data de emissão:	23/03/2020
------------------------	---------	------------------	------------

#### DADOS DO CLIENTE

Solicitante: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Endereço: Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre - RS

#### CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA

Item de calibração:	Analizador de compostos de Enxofre	Data da calibração:	19/03/2020
Marca/Modelo:	THERMO/ 450i	Hora início / fim:	8:00/11:00
Método medição	Fluorescência Pulsada	Fundo de escala (ppm):	1
Número Serial:	CM19430234		
Marca / Mod Calibrador:	THERMO/146iQ	Marca/mod. Gerador Ar zero:	THERMO/111iQ
Número Serial:	1192884882	Número Serial:	CM19360125
Cert. Calibração:		Pressão Ar zero:	45 PSI
Data Calibração:	Validade:		
Local:	Laboratório Química Industrial		

#### CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DO ANALISADOR

Componentes medidos	Range de medição (ppm)		Menor limite inferior detectável (média 60s)	0,4	ppb
	Mínimo	Máximo	Desvio de zero (24 horas)	<0,40	ppb
SO2	0	1	Desvio de span (range total)	± 1	%
H2S	0	1	Linearidade (range total)	± 1	%
CS	0	1	Precisão	± 2	%

#### PROCEDIMENTO APLICADO

Leitura da resposta do instrumento em comparação ao conjunto de calibração multicalibrador e gás padrão.

#### GÁS PADRÃO UTILIZADO SO2

Cilindro N°	19399	Concentração (ppm)	20
Certificado N°	41984757	Data de fabricação:	16/12/2019
Pressão:	155Kgf/cm2	Validade:	16/12/2020

#### GÁS PADRÃO UTILIZADO H2S

Cilindro N°	279731	Concentração (ppm)	20
Certificado N°	41997944	Data de fabricação:	11/12/2019
Pressão:	155Kgf/cm2	Validade:	11/012/2020

#### DADOS DA CALIBRAÇÃO

DADOS INICIAS		DADOS FINAIS	
SO2 COEF	1,163	SO2 COEF	1,263
SO2 BKG (ppm)	25,6	SO2 BKG (ppb)	20,4
HS2 COEF	0,97	HS2 COEF	1,048
CS COEF	0,97	CS COEF	0,97
CS BKG (ppm)	21,7	CS BKG (ppm)	24,6

#### VERIFICAÇÃO ZERO / SPAN SO2

ESCALA	LEITURA CALIBRADOR (ppm)	LEITURA INSTRUMENTO (ppm)	DIFERENÇA %
0%	0,000	0	0
80%	0,800	0,803	0,375

#### CALIBRAÇÃO LINEAR MULTIPONTO SO2

ESCALA	LEITURA CALIB (ppm)	LEITURA INST (ppm)	DIFERENÇA %	ERRO ESCALA COMPLETA %
0%	0,000	0,000	0,00	0
20%	0,200	0,200	0,00	0
40%	0,400	0,398	0,50	0,2
60%	0,600	0,598	0,33	0,2
80%	0,800	0,803	0,38	0,3

**RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO - ANALISADOR DE DIÓXIDO DE ENXOFRE E GÁS SULFDRICO**

Número do certificado:	PUC-002	Data de emissão:	23/03/2020
------------------------	---------	------------------	------------

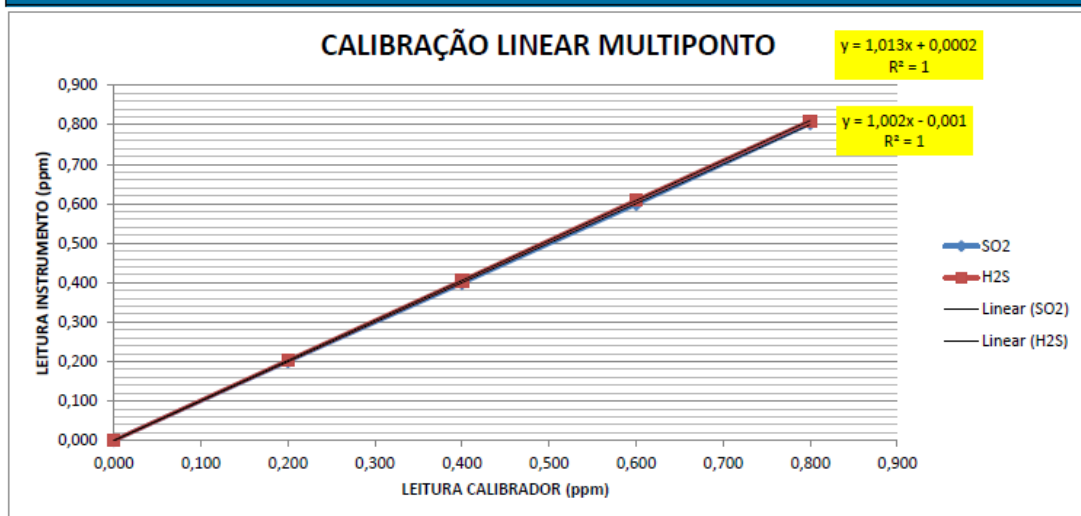
**VERIFICAÇÃO ZERO / SPAN H2S**

ESCALA	LEITURA CALIBRADOR (ppm)	LEITURA INSTRUMENTO (ppm)	DIFERENÇA %
0%	0,000	0	0
80%	0,800	0,81	1,25

**CALIBRAÇÃO LINEAR MULTIPONTO H2S**

ESCALA	LEITURA CALIB (ppm)	LEITURA INST (ppm)	DIFERENÇA %	ERRO ESCALA COMPLETA %
0%	0,000	0,000	0,00	0
20%	0,200	0,203	1,50	0,3
40%	0,400	0,405	1,25	0,5
60%	0,600	0,609	1,50	0,9
80%	0,800	0,810	1,25	1

**GRÁFICO DA CALIBRAÇÃO LINEAR MULTIPONTO**



**STATUS DA CALIBRAÇÃO**

STATUS	APROVADO	AJUSTE EFETUADO	SIM
CONCLUSÃO	O analisador encontra-se em condições de utilização, em conformidade com os testes executados e apto a executar monitoramento contínuo de concentração de SO2 e H2S, considerando a incerteza de medição declarada pelo fabricante de		

**NOTAS E INFORMAÇÕES ADICIONAIS**

- 1) Foi necessário ajuste, pois a diferença percentual foi maior que 2% fs, conforme procedimento adotado.
- 2) Todos os pontos na calibração linear multiponto, após ajuste, estão abaixo do limite de 2% da escala completa, para a "melhor linha reta" segundo a USEPA.

REALIZADO POR

Raphael Martins Cruz  
Especialista em Manutenção

APROVADO POR

Andler Magno Vieira de Melo  
Diretor Técnico - CREA ES 027001/D

**ANEXO B – Tabela disponibilizada pela Scentroid com as características dos sensores adquiridos durante o projeto AMAPO. Nesse trabalho somente foram avaliados os sensores de CO, O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>.**

Sensors	Type	Sensor ID	Max detection Limit (ppm)	Min detection limit (ppm)	Resolution (ppm)	Expected Life (years)	Warmup time (min)	Response time (s)
CH4	TLDS	CH4L	100	0.4	0.01	10+	20	1
VOC	PID	PD1	50	0.001	0.001	5	5	3
PM2.5-10	Laser Scattered	PM2.5-10	100 ug/m3	1 ug/m3	1 ug/m3	>5	<1	<1
CO	EC	CM1	100	0.03	0.01	2	40	40
O3	EC	OZ1	0.5	0.001	0.001	>5	60	30
NO2	EC	ND1	1	0.01	0.001	>5	120	60
SO2	EC	SD2	1	0.01	0.001	2	120	20
H2S	EC	HS1	3	0.007	0.001	2	180	35
CO2	NDIR	CD2	2000	1	0.6	1	120	120

**ANEXO C - Certificados de calibração do monitor de baixo DR1000L  
(Scentroid) utilizados nesse trabalho**



**SCENTROID**  
A Division of IDES Canada Inc.  
T: +1 416.479.0078  
70 Innovator Dr. Unit 7,  
Stouffville ON, Canada  
www.Scentroid.com

# *Certificate of Calibration*

Date of Issue: October 27, 2020

Date of Calibration: November 1, 2019

Certificate Number: CC091901-01

Serial #: DR091901

Device: DR1000 – Flying Laboratory

Device Description: Used to sample and analyze ambient air at heights of up to 150 meters above ground level

Conditions: T: 21.5°C ± 2°C

## Calibration Values

Sensor	Zero Offset	Sensitivity	Max Detection (PPM)
CO-LC	606.98	1.57	1000
NO2-LC	591.85	58.46	20
SO2-LC	569.877	118.61	20
O3-LC	527.978	505.02	5



# SCENTROID

Future of Sensory Technology

**SCENTROID**  
 A Division of IDES Canada Inc.  
 T: +1 416.479.0078  
 70 Innovator Dr. Unit 7,  
 Stouffville ON, Canada  
[www.Scentroid.com](http://www.Scentroid.com)

## Calibration Verification

CO-LC			
Target Value (PPM)	556.038	424.528	283.019
Average Result (PPM)	553.311	489.982	250.292
Error (%)	5.782	15.418	11.564
Average Error (%)	10.921		

NO2-LC			
Target Value (PPM)	3.966	1.983	0.992
Average Result (PPM)	3.961	1.997	0.982
Error (%)	0.118	0.710	0.947
Average Error (%)	0.592		

SO2-LC			
Target Value (PPM)	11.264	5.632	2.258
Average Result (PPM)	11.250	5.670	2.235
Error (%)	0.126	0.675	1.053
Average Error (%)	0.618		

O3-LC			
Target Value (PPM)	3.966	1.983	0.992
Average Result (PPM)	3.993	1.901	1.046
Error (%)	0.689	4.135	5.513
Average Error (%)	3.446		



**SCENTROID**  
A Division of IDES Canada Inc.  
T: +1 416.479.0078  
70 Innovator Dr. Unit 7,  
Stouffville ON, Canada  
[www.Scentroid.com](http://www.Scentroid.com)

Uncertainty of Measurement:  $\pm 0.2\%$  based on a confidence of probability of greater than 95%.

Test Administrator: Jeffrey Lam

QC Officer: Ameer Elatrash

Signature:

Date: October 27, 2020

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ameer Elatrash", is written below the "Signature:" label.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)