



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Analisi e sviluppo di un banco di calibrazione per
sensori di qualità dell'aria**

Analysis and development of a calibration bench for air quality
sensors

Relatore: **Prof. Ing. Gian Marco Revel**

Candidata: **Federica Passarelli D'Onofrio**

Correlatore: **Dott. Ing. Nicole Morresi**

Correlatore: **Prof. Sara Casaccia**

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. INTRODUZIONE	4
2. STATO DELL'ARTE	4
2.1 La misura della qualità dell'aria	4
2.2 Sensori low-cost per la misura della qualità dell'aria	5
2.3 LCS per la misura dei PM	6
2.3.1 Ingressi interferenti nella misura dei PM	6
2.3.2 Algoritmi di calibrazione per i sensori di misura di PM	8
2.3.3 Considerazioni finali per lo sviluppo di una camera di calibrazione	9
2.4 LCS per la misura di gas	11
2.4.1 Ingressi interferenti nella misura di gas	12
2.4.2 Algoritmi di calibrazione per la misura dei gas	13
2.4.3 Considerazioni finali per lo sviluppo di una camera di calibrazione	13
3. MATERIALI E METODI	14
3.1 Progetto della camera di calibrazione	14
3.1.1 Costruzione della camera	14
3.1.2 Compressore	15
3.1.2 Zero Air System	16
3.1.3 Generatore di umidità relativa	16
3.1.4 Generatore di particelle	17
3.1.5 Pompa di calore	18
3.1.6 Cilindri per generazione di gas	18
3.1.7 Calibratore di gas	19
3.1.8 Valvola di sicurezza	19
3.1.9 Sensori di riferimento	19
3.2 Condizioni operative della camera	20
3.2.1 Valori di pressione	20
3.2.2 Gestione del flusso	21
3.2.3 Lunghezza e materiale dei tubi	22
3.2.4 Regolazione condizioni interne della camera	22
3.3 Utilizzo della camera	22
3.3.1 Calibrazione dei sensori per la misura di PM	22
3.3.2 Calibrazione dei sensori per la misura dei gas inquinanti	24
3.4 Analisi dati comune di Ancona	26
3.4.1 Analisi delle correlazioni	26
3.4.2 Medie giornaliere	27

3.4.4 Metodi di visualizzazione dei dati	32
3.4.5 Analisi dei dati annuale	33
4.CONCLUSIONI	35
5.BIBLIOGRAFIA	36

1. INTRODUZIONE

Lo scopo di questa tesi è di approfondire i nuovi strumenti e le nuove metodologie per la misura ed il controllo della qualità dell'aria, valutando la performance di nuovi sensori low-cost (LCS), i metodi di calibrazione utilizzati e come poterla effettuare tramite la costruzione di una camera.

A causa della crescita industriale, l'inquinamento atmosferico nelle aree urbane ad alta e media densità, è diventato uno dei problemi più importanti nelle città moderne: una bassa qualità dell'aria, infatti, oltre a provocare danni ambientali, comporta rischi per la salute umana. Secondo l'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) l'inquinamento atmosferico è il maggior rischio ambientale per la salute nel mondo [1]. Proprio per questo, grazie a normative nazionali e internazionali sono stati introdotti valori limite da rispettare per la concentrazione degli inquinanti in modo da diminuirne l'esposizione dell'uomo [2].

Ciò implica quindi la necessità di avere un sistema di controllo della qualità dell'aria preciso e che offra una panoramica completa delle condizioni di inquinamento in tutti i punti della città. Allo stato attuale, il monitoraggio della qualità dell'aria nelle città si effettua utilizzando delle centraline fisse, posizionate in punti fissi delle città. Il trend degli ultimi anni sta dando sempre più spazio ai sensori LCS, i quali offrono molti vantaggi rispetto a stazioni di monitoraggio fisse, gli LCS hanno infatti dimensioni ridotte, sono poco costosi e per questo possono essere posizionati in più punti nelle città, ma questi sensori richiedono calibrazioni più frequenti perché sono affetti da un'incertezza di misura legata all'influenza dei parametri meteorologici.

Questo lavoro di tesi è quindi iniziato con un'analisi sulla letteratura per raccogliere informazioni sui sensori utilizzati per la misura di concentrazione di inquinanti (particolato e gas) quali materiale particolato aerodisperso (PM), Anidride Carbonica (CO₂), Monossido di Carbonio (CO), Biossido di Azoto (NO₂), Biossido di Zolfo (SO₂), Ozono (O₃), e come questi vengono utilizzati e calibrati per acquisire dati attendibili.

Da questa analisi è stato visto che gli LCS prima di essere utilizzati devono essere calibrati. È stata quindi progettata in CAD (tramite software SolidEdge) una camera di calibrazione in cui è possibile sottoporre gli LCS a questo processo, ed inoltre, sono state proposte le condizioni operative della camera e la procedura per ottenere la calibrazione degli LCS.

L'ultima parte della tesi propone l'analisi dei dati della qualità dell'aria, raccolti dalle centraline di monitoraggio del comune di Ancona: questa analisi ha lo scopo di fornire una visualizzazione della attuale situazione della qualità dell'aria in città e ha permesso di analizzare come il lockdown, dovuto all'epidemia di Covid-19, ha potuto impattare sulle condizioni di inquinamento atmosferico della città.

2. STATO DELL'ARTE

2.1 La misura della qualità dell'aria

La misura della qualità dell'aria nelle nostre città sta assumendo negli anni sempre più importanza, perché l'inquinamento atmosferico ha effetti negativi sulla nostra salute e ha un notevole impatto sull'ambiente. In Europa l'emissione di molti inquinanti è diminuita fortemente nell'ultimo decennio grazie all'utilizzo di tecnologie più innovative nelle industrie, nella frequenza dell'uso di mezzi di trasporto e nella produzione di energia. Nonostante le attuali innovazioni, le concentrazioni di

inquinanti sono ancora alte e il problema della qualità dell'aria persiste. In particolare, le polveri sottili o particolato (PM), il diossido di azoto (NO₂) e l'Ozono (O₃) sono riconosciuti come i tre inquinanti che maggiormente colpiscono la salute umana [3]. Esposizioni elevate e a lungo termine a questi inquinanti possono provocare danni al sistema respiratorio, che in condizioni più estreme conducono fino alla morte. È necessario quindi tenere sotto controllo la produzione e la quantità di questi inquinanti, cercando di evitare il raggiungimento di elevati livelli di concentrazione per periodi prolungati. Grazie ai regolamenti europei, sono fornite sempre più indicazioni riguardo la riduzione di emissione di inquinanti e i loro limiti di concentrazione. Nella Direttiva 2008/50/CE, ad esempio per quanto riguarda il PM₁₀ il limite giornaliero è di 50 µg/m³ da non superare più di 35 volte per anno civile [2]. Inoltre, negli ultimi anni sono state fornite direttive riguardo la misurazione dei livelli di inquinamento. Si è ritenuto infatti necessario rafforzare il monitoraggio della qualità dell'aria [4]. Di solito si ricorre a stazioni di monitoraggio fisse posizionate in alcuni punti della città. Possono essere delle vere e proprie cabine di monitoraggio (**Figura 1**), oppure essere integrate su pali della luce, lampioni (modelli meno ingombranti come l'High-end Palas Fidas 200 (**Figura 2**)). Queste stazioni sono però molto costose ed essendo fisse nei punti in cui sono installate, non offrono un'alta risoluzione spaziale in tutti i punti della città. È necessario quindi cercare nuovi metodi per ottenere un'alta risoluzione spaziale senza perdere di accuratezza. La soluzione che sempre di più si sta adottando è quella degli LCS.



Figura 1. High-end Palas Fidas 200



Figura 2. Stazione di monitoraggio fissa

2.2 Sensori low-cost per la misura della qualità dell'aria

Gli LCS stanno cambiando il modo convenzionale di monitorare e misurare grandezze in tempo reale tramite tecniche di misura in micro-scala. Gli LCS, come si può intuire dal nome sono dei sensori a basso costo, ciò è dovuto anche alle loro piccole dimensioni che offre vantaggi in termini di compattezza e facilità di trasporto. Gli LCS possono essere quindi utilizzati per realizzare stazioni di monitoraggio mobili che misureranno il livello degli inquinanti offrendo una elevata risoluzione spaziale e temporale [5]. Questi sensori però sono caratterizzati da maggiore incertezza, in quanto sono influenzati dai parametri meteorologici e possono avere problemi di cross-sensitivity, dovuta al fatto che il sensore per la misura di una tipologia di gas potrebbe essere influenzato dalla presenza di un altro gas, fornendo misurazioni sbagliate. Gli LCS devono quindi essere calibrati per poter

mantenere delle performance accettabile. Questa calibrazione avviene tramite camere appositamente realizzate per poter sottoporre i sensori alle più diverse condizioni ambientali in modo da valutare come queste influenzino la risposta degli LCS. Queste considerazioni sono state il punto di partenza per progettare la camera di calibrazione: è stato condotto uno studio della letteratura per individuare quali sono le grandezze fisiche che agiscono come ingressi interferenti e quali sono gli LCS maggiormente utilizzati per misura dei PM e dei gas.

2.3 LCS per la misura dei PM

Per la misura di PM₁, PM_{2.5} e PM₁₀, i sensori che risultano essere tipicamente utilizzati sono: l'SDS011, l'HPMA115S0-XXX (Figura 3), il PMSA003I e altri.



Figura 3. LCS per misura PM: HPMA115S0-XXX

Di seguito si riportano le caratteristiche tecniche dei sensori citati (Tabella 1).

SDS011	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Range di misura: da -10 a 50°C, max 70%, da 86 a 110 kPa, da 0,0 a 999,9 µg/m³ ➤ Misura di PM_{2,5} e PM₁₀ <ul style="list-style-type: none"> ➤ <u>Frequenza di output dei dati:</u> 1Hz ➤ <u>Minima risoluzione delle particelle:</u> 0,3 µm ➤ <u>Errore Relativo</u> (25°C, 50%RH): massimo di ±15% e ±10 µg/m³
HPMA115S0-XXX	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Range di misura: da -10°C a 50°C, da 0 a 95% RH, da 0 a 1000 µg/m³ ➤ Misura di PM_{2,5} e PM₁₀ <ul style="list-style-type: none"> ➤ <u>Accuratezza</u> (25±5°C): <ul style="list-style-type: none"> ▪ da 0 a 100 µg/m³ → ±15 µg/m³ ▪ da 100 a 1000 µg/m³ → ±15% ➤ <u>Tempo di risposta τ_{63%}:</u> 6s
PMSA003I	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Range di misura: da -10 a 60°C, da 0 a 99% RH, da 0 a 500µg/m³ (massimo fino a 1000µg/m³) per PM₁, PM_{2,5}, PM₁₀ ➤ Misura di PM_{2,5} <ul style="list-style-type: none"> ➤ <u>Sensibilità:</u> 50%@ 0,3µm; 98%@>=0,5 µm ➤ <u>Errore massimo:</u> ± 10% @ 100~500 µ g/m³; ±10 µ g/m³ @0~100 µ g/m³

Tabella 1. Caratteristiche tecniche LCS per PM.

2.3.1 Ingressi interferenti nella misura dei PM

Per questi LCS gli ingressi interferenti sono rappresentati dai parametri ambientali, quali la temperatura dell'aria (T) e l'umidità relativa (RH). Questi influiscono sulle misure che otteniamo dai nostri sensori per diversi motivi: in primo luogo perché vanno a modificare l'accuratezza dei sensori stessi e in secondo luogo perché possono agire direttamente sulla concentrazione di PM. I sensori

per PM sono tipicamente basti su tecnologia “light scattering” (Figura 4): i sensori presentano una sorgente luminosa che viene dispersa dalle particelle sospese in aria; il segnale di luce disperso è quindi catturato da un fotodiodo e tramite questo distinguiamo il diametro delle particelle ed è possibile calcolarne il numero [6].

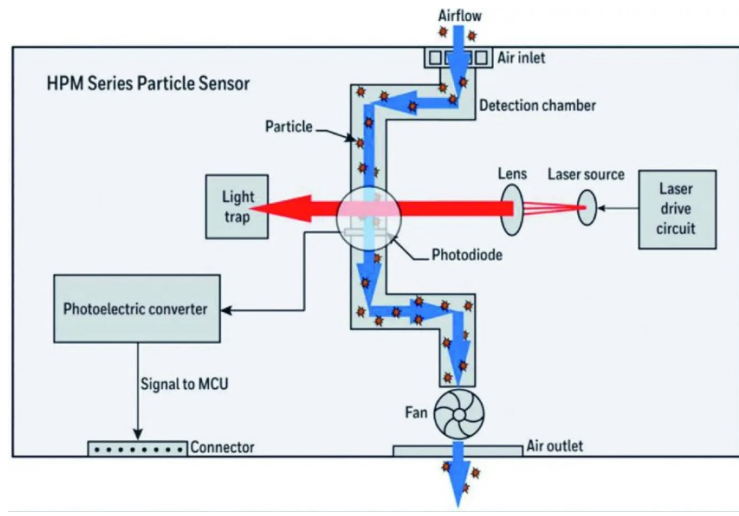


Figura 4. Funzionamento tecnologia light scattering

In particolare, un esempio di ingresso interferente è l’RH: in letteratura si riporta che se il suo valore è maggiore del 70-80%, i dati forniti dagli LCS rispetto ai sensori di riferimento siano molto diversi. Questo aumento dell’incertezza è dovuto al fatto che un elevato RH contribuisce alla crescita delle particelle causando errori nella lettura della quantità di particolato [7], ciò è visibile dalla Figura 5 dove all’aumentare dell’Umidità Relativa aumenta anche l’errore dei sensori.

Per quanto T, temperature estreme (prossime al limite del campo di misura del sensore) provocano effetti negativi sulle schede di circuito dei sensori andando anche in questo caso a ridurre di molto l’accuratezza. Vediamo quindi come questi parametri meteorologici devono essere necessariamente considerati quando andremo a svolgere le nostre misure e saranno quindi usati in diversi modi nei modelli di calibrazione sviluppati per i nostri LCS.

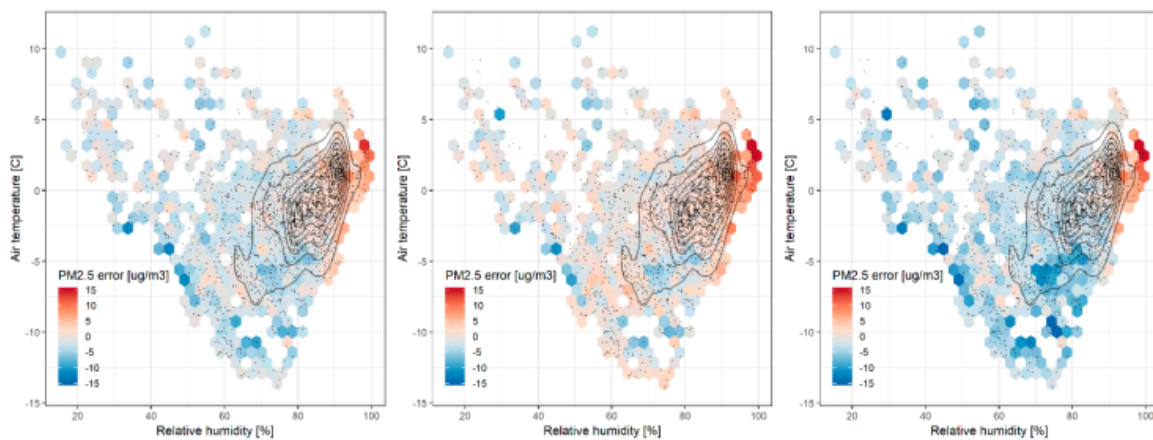


Figura 5 – Esempio di visualizzazione degli errori del sensore per la misura PM2.5 al variare di T e RH.

2.3.2 Algoritmi di calibrazione per i sensori di misura di PM

Per poter utilizzare gli LCS ed ottenere buone misurazioni è necessaria la loro calibrazione. Nella scelta degli LCS è necessario inoltre conoscere le loro prestazioni e anche il range di misura. Come visto prima, i parametri meteorologici vanno ad influenzare la performance degli LCS: di conseguenza questi saranno gli ingressi interferenti per la calibrazione. Per valutare la performance dei sensori è necessario confrontare i dati ottenuti da questi con i sensori di riferimento e calcolare: R^2 (coefficient of determination (1)), RMSE (Root Mean Square Error (2)) e MAE (Mean Absolute Error (3)). L'accuratezza dei sensori può anche essere valutata tramite rappresentazioni grafiche come il diagramma di Taylor, rappresentato nella **Figura 6** che valuta SD (Standard Deviation (4)), RMSE (2) e r (Coefficiente di Pearson (5)).

$$(1) R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}$$

$$(2) RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$$

$$(3) MAE = \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{y}_i - y_i|}{n}$$

$$(4) SD = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

$$(5) r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Dove: y_i = concentrazione PM misurata; \hat{y}_i = concentrazione prevista dall'algoritmo di calibrazione; \bar{y} = concentrazione media PM; n = numero di misurazioni; x_i = concentrazione PM misurata dal sensore di riferimento; \bar{x} = concentrazione media PM misurata dal sensore di riferimento.

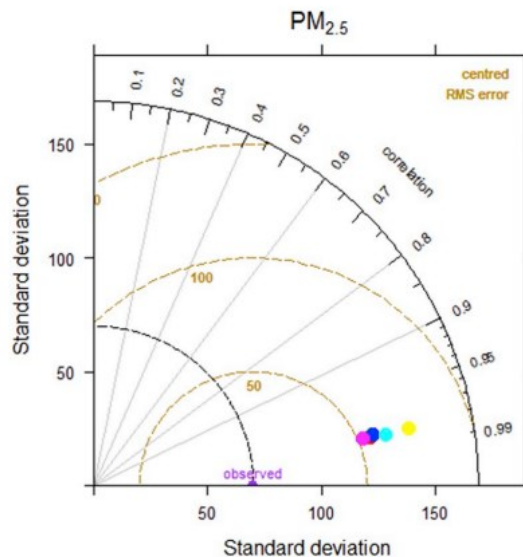


Figura 6. Diagramma di Taylor per la valutazione della performance degli LCS rispetto ad uno strumento di riferimento.

Da questa analisi della performance degli LCS si può vedere come la relazione con i sensori di riferimento non sia lineare e l'accuratezza sia molto minore; si mantiene però una correlazione alta con i sensori di riferimento [8]. I modelli di calibrazione più utilizzati e che avranno i risultati migliori

sono quelli basati sul Machine Learning, perché sono necessari più parametri in input, che sono non solo la concentrazione di PM ma anche T e RH (ingressi interferenti). Tramite il Machine Learning, il set di dati ottenuti dagli LCS e dai sensori di riferimento sarà utilizzato in parte per la fase di allenamento della rete, ed in parte per la fase di test in cui si valuteranno le prestazioni del modello sviluppato [4]. Gli algoritmi più spesso utilizzati sono: Multivariate Linear Regression (MLR), Multi-layer Perceptron (MLP), Convolution e Artificial Neural Network (CNN e ANN), Random Forest (RF), Gradient Boosting Decision Tree (GBDT) e k-Nearest Neighbor (KNN) [4], [8], [9]. Dai vari studi alcuni concordano che il Random Forest sia quello che offre performance migliori.

Un modello particolare di calibrazione è composto da 2 fasi, in cui nella prima fase si farà ricorso ad uno dei metodi di ML precedenti, mentre nella seconda fase si utilizzerà l'LR-final Model (Linear Regression), questo metodo offre un'accuratezza migliore, quindi minore incertezza, ma solo se opera in condizioni particolari [9]. La performance dei diversi algoritmi di calibrazione può essere valutata tramite il diagramma di Taylor come rappresentato in **Figura 7**.

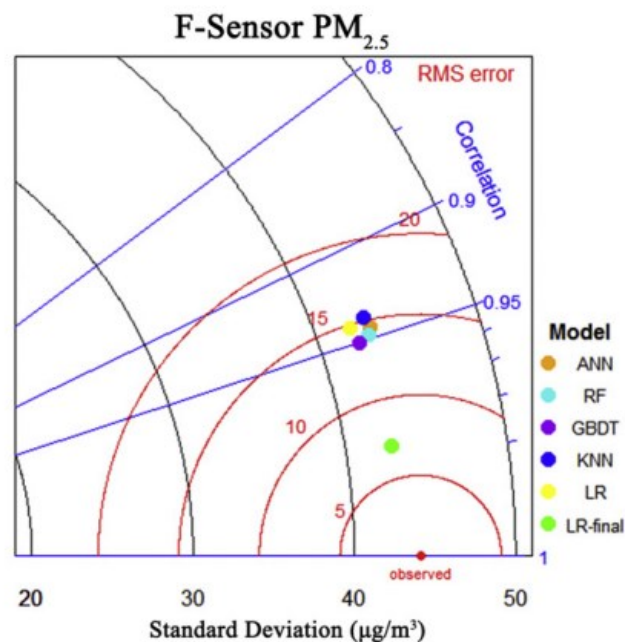


Figura 7. Diagramma di Taylor per confronto tra gli algoritmi di calibrazione

2.3.3 Considerazioni finali per lo sviluppo di una camera di calibrazione

Lo sviluppo di una camera di calibrazione è necessario per poter calibrare i sensori in un ambiente controllato, in cui è possibile modificare le condizioni ambientali (T e RH) e la concentrazione di PM a nostro piacimento [10], [11], [12]. In base ai risultati trovati in letteratura questa camera dovrà però rispettare alcune caratteristiche importanti:

- Garantire una distribuzione uniforme di PM, valutabile tramite simulazioni CFD (Computational Fluid Dynamics).
- Avere buona stabilità, ovvero raggiunto l'equilibrio deve riuscire a mantenere le condizioni costanti per un certo periodo di tempo, in modo da poter effettuare le misurazioni. La stabilità si può valutare tramite SD (Standard Deviation) e RSD% (Relative Percentage of Standard Deviation) dei dati forniti dal sensore di riferimento.

- Garantire la ripetibilità, ovvero nell'effettuare la calibrazione più volte dobbiamo ottenere gli stessi risultati. Questa viene valutata tramite l'ICC (Intraclass Correlation Coefficient) e può essere accompagnata da un test di rotazione nel caso in cui la camera possa ospitare più sensori, la calibrazione non deve variare con la posizione del sensore.

Per rispettare queste caratteristiche sono state sviluppate diversi tipi di camera accompagnate da vari strumenti per ottenere le performance migliori e poter gestire al meglio le condizioni interne di camera:

- La camera di prova: può avere forma cilindrica (garantisce migliore uniformità), cubica o creare uno spazio chiuso all'interno di un tubo (queste dovranno essere fornite di un ventilatore per garantire l'uniformità). Il materiale è da scegliere attentamente perché bisogna ridurre al minimo le reazioni superficiali, si utilizza quindi acrilico, teflon o acciaio inossidabile. Bisogna inoltre garantire isolamento termico dall'ambiente esterno grazie ad esempio a del polistirolo. Per sigillare la camera ed evitare fuoriuscite si usano strisce in gomma e silicone sigillante. Inoltre, all'interno della camera è spesso presente una piattaforma per il posizionamento degli LCS.
- Sensori installati: gli LCS sono posti all'interno della camera (sopra la piattaforma se presente), i sensori di riferimento invece sono al di fuori della camera e tramite un tubo riceveranno un flusso dei campioni d'aria presenti nella camera.
- Temperatura dell'aria: per la regolazione della temperatura si utilizzano delle pompe di calore regolate da un controllore di temperatura collegato a un termistore che misura la T interna della camera e la confronta il set-point richiesto.
- Regolazione di RH: per ottenere la desiderata RH è possibile utilizzare dei generatori di umidità relativa, oppure è possibile mixare aria proveniente da un sistema di deumidificazione e aria proveniente da un sistema di umidificazione. Il sistema di deumidificazione o Zero-Air system è composto da un'unità di essiccazione per gas (porta a 0% RH) e un filtro per eliminare impurezze di O₃, NO, NO₂ e SO₂. Si può aggiungere anche un filtro HEPA per eliminare le impurezze generate dallo zero-air system stesso. La zero-air ottenuta andrà quindi a passare nel sistema di umidificazione per ottenere l'RH desiderato. Il sistema di umidificazione è composto da un bagno d'acqua deionizzata mantenuto a T costante all'interno del quale passerà la zero-air tramite un disco generatore di bolle Digiflex al carborundum (carburo di silicio) che facilita il trasferimento di massa d'acqua all'aria (umidificazione) proprio grazie alla formazione delle bolle.
- Regolazione di PM: per la regolazione di concentrazione di PM si può ricorrere a diversi metodi. È possibile utilizzare generatori di aerosol che sfruttano particelle solide di diverse dimensioni (NaCl, KCl, ossido di alluminio, nitrato di ammonio). Alcuni modelli sono: l'AGK 2000, RBG 1000-C e TSI model 9302. Questi sono accompagnati da un nebulizzatore e un sistema di asciugatura dell'aerosol umido. Oppure è possibile realizzare un sistema apposito costituito da: un serbatoio (5L) con particolato (ad esempio particelle di quarzo) nel fondo, un tubo di ingresso con una valvola solenoide (TD-06, TEKMA), un tubo di uscita e un serbatoio ad alta pressione. Durante ogni breve impulso elettrico, la valvola è aperta per un breve periodo di tempo, circa 2 ms, causando l'ingresso di una piccola quantità d'aria nel contenitore ad alta velocità, dove si è formata una nuvola di particolato. Di conseguenza, la

pressione aumenta leggermente nel contenitore e l'aria col particolato si muove lentamente attraverso il corto tubo di uscita (circa 0,2m) e quindi verso la camera.

- **Altri accorgimenti:** può essere previsto un sistema antistatico che consiste in un percorso a elica di strisce e fili di rame con messa a terra. Questo sistema antistatico è utile perché gli aerosol generati possono avere alte cariche elettrostatiche e perciò il sistema proposto limita il depositarsi di particelle sulle pareti, riducendo le operazioni di pulizia. Le operazioni di pulizia sono infatti importanti e da effettuare dopo ogni test per evitare la contaminazione del test successivo: si utilizzerà della zero-air a più alta velocità e dell'alcol isopropilico per pulire le superfici. Inoltre, è importante far raggiungere una certa stabilità al sistema prima di effettuare le misurazioni si tende infatti ad aspettare circa 10 minuti prima di iniziare i test.

2.4 LCS per la misura di gas

Per la misura di gas come CO₂, CO, NO₂, SO₂ e O₃ i sensori che risultano essere più spesso utilizzati sono: MICS6814 (CO e NO₂), SGP-30 (CO₂), sensori classe B4 Alphasense (CO₂, CO, NO₂, SO₂ e O₃).

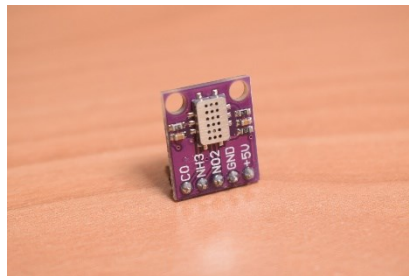


Figura 8. LCS per misura gas: MICS6814

Di seguito si riportano le caratteristiche tecniche dei sensori citati (**Tabella 2**).

MICS-6814 (CO e NO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Range di misura: da -30 a 85°C, da 5 a 95%RH, da 1 a 1000ppm (CO), da 0,05 a 10ppm (NO₂) ➤ Misura di CO <ul style="list-style-type: none"> ➤ <u>Sensibilità</u> (23±5°C, 50±10% RH): min 1,2; max 50 ➤ Misura di NO₂ <ul style="list-style-type: none"> ➤ <u>Sensibilità</u> (23±5°C, 50±10% RH): min 2
Sensirion SCD30 (CO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Range di misura: da 0 a 50°C, da 0 a 95% RH, da 0 a 40000ppm ➤ Misura di CO₂ <ul style="list-style-type: none"> ➤ <u>Accuratezza</u> (400-10000ppm): ±30ppm + 3% della lettura ➤ <u>Ripetibilità</u> (400-10000ppm): ±10ppm ➤ <u>Tempo di risposta</u> τ_{63%}: 20s ➤ <u>Drift dell'accuratezza a lungo tempo</u>: ± 50ppm
SO ₂ -B4	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Range di misura: da -30 a 50°C, da 15 a 90% RH, fino a 200ppm ➤ <u>Sensibilità</u>: da 275 a 450 nA/ppm ➤ <u>Tempo di risposta</u> τ₉₀ (da 0 a 2 ppm): <30s

Tabella 2. Caratteristiche tecniche LCS per gas

2.4.1 Ingressi interferenti nella misura di gas

Anche nel caso di sensori per gas (CO_2 , CO , NO_2 , SO_2 e O_3) i parametri meteorologici (T e RH) vanno a influenzare le misurazioni fornite dagli LCS. Molti sensori per gas sono elettrochimici, ovvero si basano su elettroliti i quali sono molto sensibili a variazioni di temperatura (Figura 9). Infatti, per basse T la sensibilità di questi sensori va a diminuire mentre per alte T la sensibilità tenderà ad aumentare. Anche la variazione di RH va a modificare il comportamento dei sensori (Figura 10), la sua influenza è però da valutare sensore per sensore. Un problema ulteriore che si presenta rispetto ai sensori per PM è quello della cross-sensitivity, ovvero il sensore per la misura di un tipo di gas è influenzato dalla presenza di un altro gas fornendo misurazioni sbagliate, questo fenomeno si verifica soprattutto per sensori di NO_2 , SO_2 e O_3 [13]. Anche per questi sensori quindi i seguenti parametri meteorologici saranno utilizzati per la calibrazione.

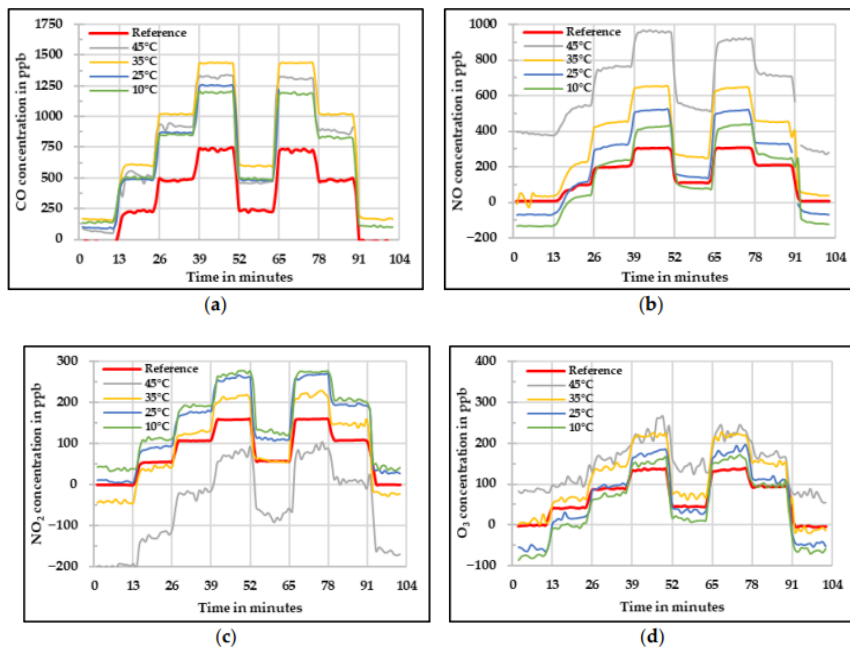


Figura 9. Concentrazioni a diversi livelli di Temperatura misurate da sensori low cost e sensore di riferimento

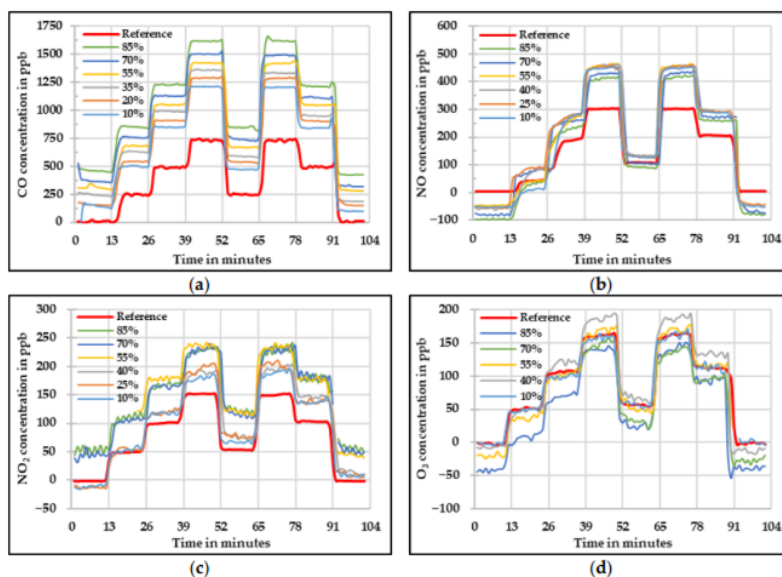


Figura 10. Concentrazioni a diversi livelli di Umidità Relativa misurate da sensori low cost e sensore di riferimento

2.4.2 Algoritmi di calibrazione per la misura dei gas

Per verificare l'efficienza della calibrazione effettuata sugli LCS anche in questo caso dovremo calcolare tutti quei coefficienti come R^2 (1), RMSE (2) che ci danno un'indicazione sull'efficacia del metodo applicato. Per questi sensori le metodologie utilizzate si basano sempre sul Machine Learning, avremo quindi una parte di dati impiegata per il training e la restante parte per il testing. Gli algoritmi più utilizzati sono: LMs (direct and inverted Linear Methods), ANN (Artificial Neural Network), SVM (Support Vector Machine) e PCM (Principal Component Analysis) [13], [14]. Tra questi l'algoritmo che sembra offrire performance migliori è l'ANN. Oltre a considerare T e RH, dobbiamo risolvere il problema della cross-sensitivity, e quindi la concentrazione di altri gas oltre quello target potrebbe essere necessaria come parametro input. Ad esempio, sensori di CO e CO₂ sembrano non presentare questo problema, basteranno quindi solo T e RH come parametri di input, per gli altri sensori invece si può verificare che la presenza di altri gas va ad influenzare la misura di quello target e quindi come input oltre alle condizioni meteorologiche avremo anche la concentrazione di questi gas, ad esempio i sensori di SO₂ sono influenzati fortemente dalla presenza di NO₂ e O₃.

$$(1) R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}$$

$$(2) RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$$

$$(3) MAE = \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{y}_i - y_i|}{n}$$

$$(4) SD = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \bar{y})^2}{n-1}$$

$$(5) r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Dove: y_i =concentrazione PM misurata, \hat{y}_i =concentrazione prevista dall'algoritmo di calibrazione, \bar{y} =concentrazione media PM, n =numero di misurazioni, x_i =concentrazione PM misurata dal sensore di riferimento, \bar{x} =concentrazione media PM misurata dal sensore di riferimento

2.4.3 Considerazioni finali per lo sviluppo di una camera di calibrazione

Per lo sviluppo di una camera di calibrazione gli obiettivi sono gli stessi, ovvero garantire una buona stabilità delle condizioni e poter controllare in maniera efficace T e RH e concentrazione di inquinanti [10]. In questo caso per la generazione dei gas si può ricorrere a bombole di gas. Utilizzando solo queste però è difficile gestire il flusso di inquinanti immesso nella camera e può essere anche rischioso, si tende quindi a ricorrere a generatori di gas calibratori, questi hanno in ingresso zero air e gas inquinante, miscelandoli è possibile gestire in modo accurato la quantità di inquinanti in ingresso nella camera. Alcuni esempi sono il Model T700 e il Thermo Scientific Model iQ Series 146 (Figura 11).



Figura 11. Thermo Scientific Model iQ Series 146

3. MATERIALI E METODI

3.1 Progetto della camera di calibrazione

Dopo aver raccolto informazioni dalla letteratura riguardo l'utilizzo e la costruzione di camere di calibrazione, è stato sviluppato il progetto di una camera tramite il software CAD SolidEdge. In questo progetto sono stati selezionati strumenti che offrono incertezze di misura minore, ovvero che permettono la creazione e il mantenimento di condizioni di T, RH e quantità di inquinanti in modo preciso (Figura 12).

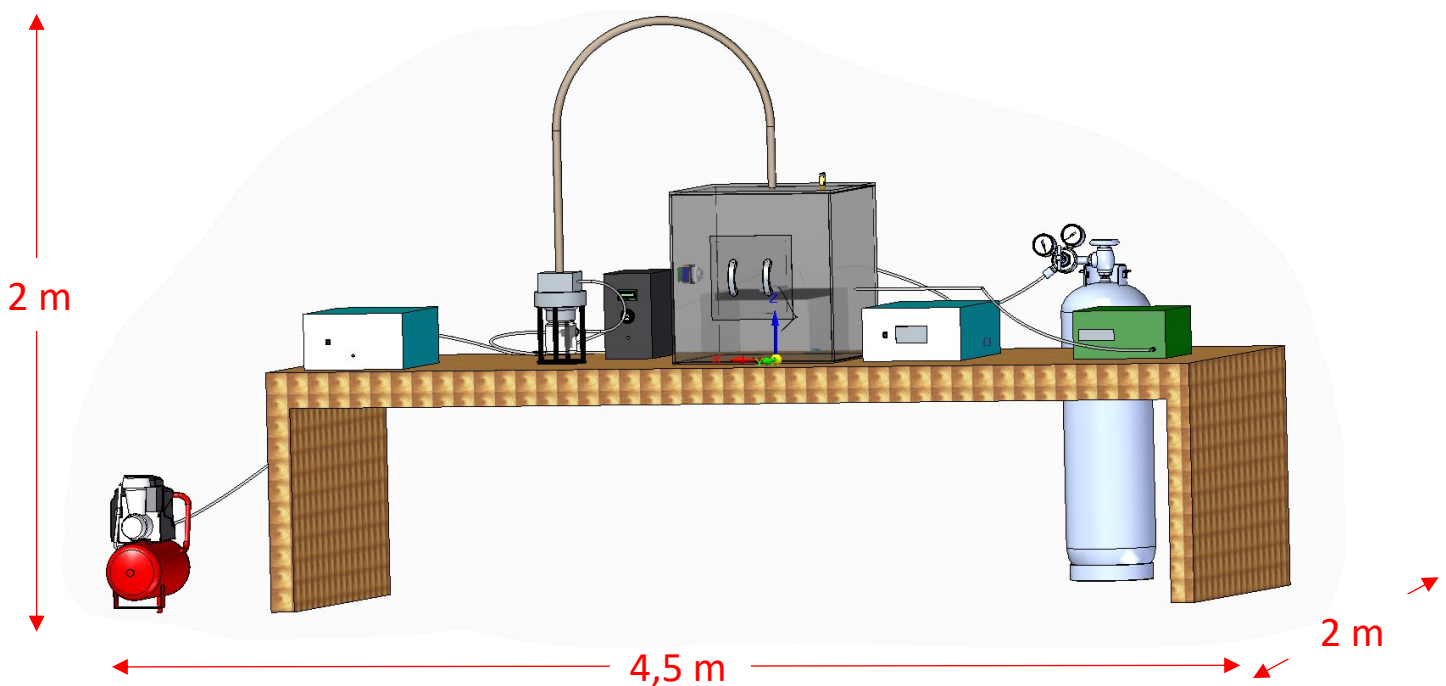


Figura 12. Vista d'insieme della camera e di tutti gli strumenti

3.1.1 Costruzione della camera

La camera sarà costituita da 6 pannelli in acrilico dello spessore di 1 cm e avrà dimensioni 70x70x70 cm (volume di 343 L). Nel pannello di base sarà realizzato uno scavo per una guarnizione che permetterà l'incastro delle pareti laterali. Oltre alla presenza di questa guarnizione verrà applicato del silicone e del nastro adesivo per permettere una completa sigillatura. Anche il pannello superiore presenterà una guarnizione, le pareti laterali avranno quindi uno scavo per permettere

l'incastro di questa. È stata inoltre prevista un'apertura 30x30 cm per permettere il facile accesso all'interno della camera e quindi facilitare le eventuali operazioni da svolgere sugli LCS all'interno. Questa apertura avrà lateralmente una striscia di guarnizione per evitare fuoriuscite, sarà avvitato a un sottile pannello 35x35 cm e presenterà delle maniglie (**Figura 13**).

All'interno della camera sarà prevista una piattaforma, sempre in materiale inerte (acrilico o PVC), su cui andranno posizionati gli LCS. Questa piattaforma presenterà dei fori per evitare il depositarsi delle particelle ed è necessaria per posizionare gli LCS al centro della camera dove le condizioni sono più stabili (**Figura 14**). Naturalmente, la camera dovrà prevedere fori per i vari tubi e uno scavo per l'inserimento della pompa di calore.

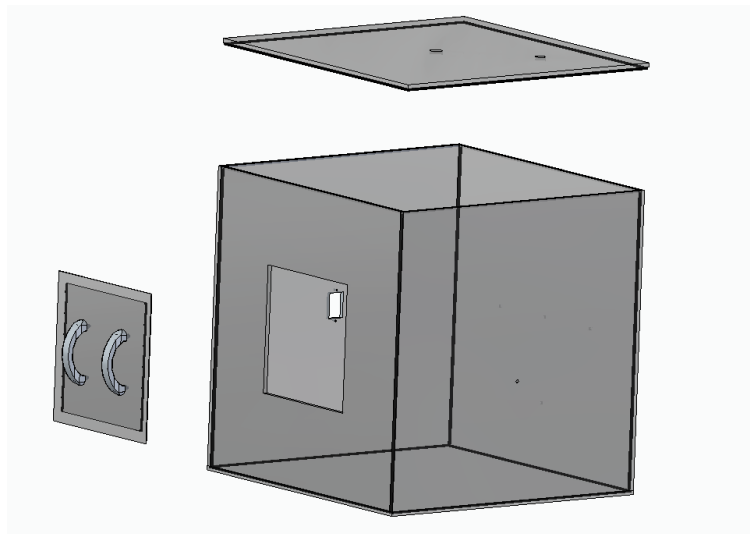


Figura 13. Camera con apertura e coperchio

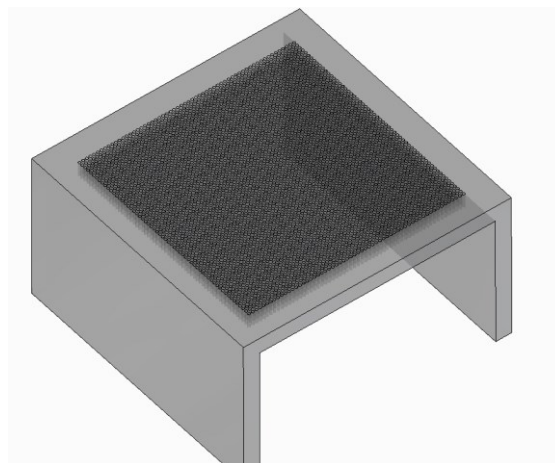


Figura 14. Piattaforma per gli LCS

3.1.2 Compressore

Il compressore è necessario per generare aria compressa la quale dopo diversi passaggi arriverà all'interno della camera. Dal compressore partirà quindi un tubo da ¼" che dovrà essere collegato agli altri strumenti (**Figura 15**).

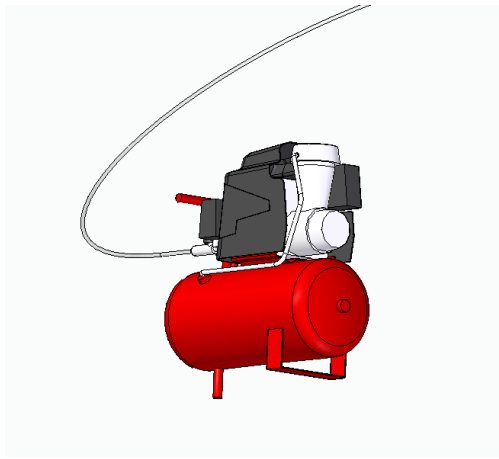


Figura 15. Compressore.

3.1.2 Zero Air System

Lo Zero Air System avrà il compito di pulire l'aria di tutte le impurità e portare a 0% l'RH. Per questo progetto è stato previsto il model 1160 zero air supply, il quale ha dimensioni di 42,93x55,8x23,37 cm (**Figura 16**). Questo sistema avrà in ingresso l'aria compressa, il tubo di teflon da ¼" sarà quindi collegato all'inlet mentre dall'outlet uscirà la zero air sempre mediante un tubo da ¼" (**Figura 17**). La zero air dovrà poi prendere diverse direzioni saranno quindi previsti un raccordo a croce e un raccordo a T. Tramite questi raccordi la zero air può arrivare direttamente in camera tramite un foro nella parete posteriore nel caso di operazioni di pulizia tra un test e l'altro.

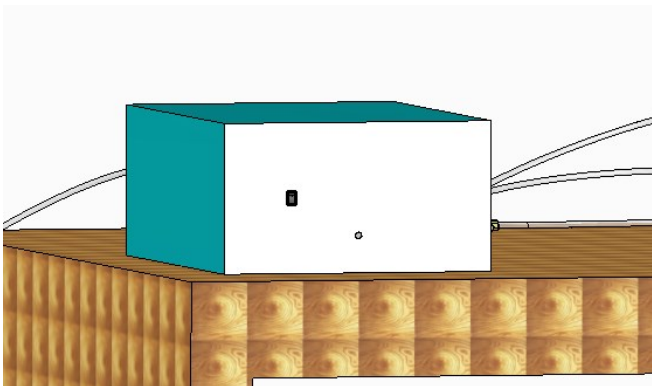


Figura 16. Vista anteriore del generatore di Zero Air

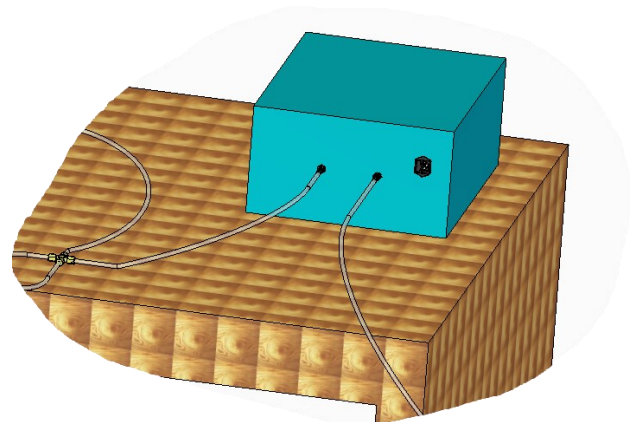


Figura 17. Vista posteriore del generatore di Zero Air

3.1.3 Generatore di umidità relativa

L'RH Generator avrà il compito di inviare in camera aria con un certo valore di RH. Per questo progetto è stato previsto l'RH-200 Relative Humidity Generator, il quale ha dimensioni 35,56x20,32x35,56 cm (**Figura 18**). Questo avrà in ingresso la zero air proveniente dalla riduzione a croce e l'uscita sarà collegata alla camera tramite un foro nella parete posteriore, anche in questo caso i tubi dovranno essere da ¼" (**Figura 19**).

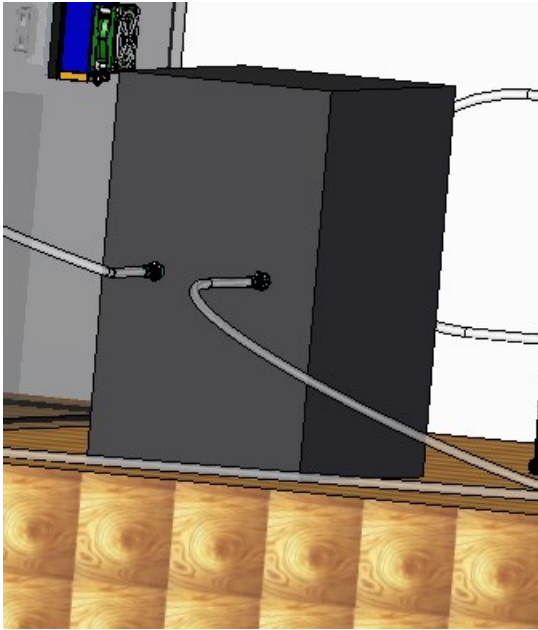


Figura 19. Vista posteriore del generatore di umidità

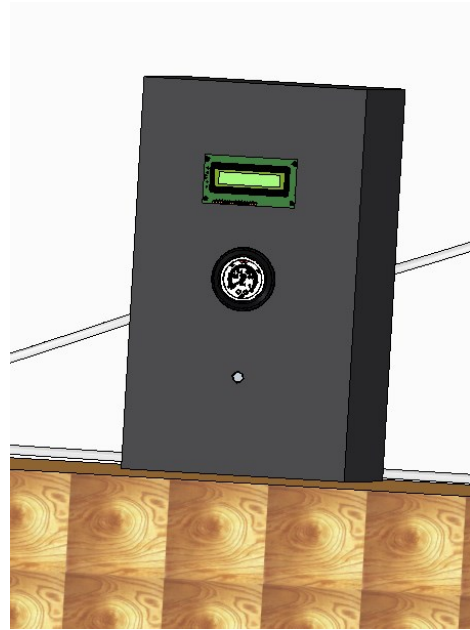


Figura 18 . Vista anteriore del generatore di umidità

3.1.4 Generatore di particelle

Il generatore di particelle invierà nella camera un aerosol con particelle solide disperse con un diametro da 5nm a 15 μ m. Il modello scelto è il PALAS AGK 2000 (Figura 20), questo avrà in ingresso la zero air dalla riduzione a croce e tramite un tubo con diametro interno 20mm e diametro esterno 30mm invierà l'aerosol nella camera tramite un foro nel pannello superiore (Figura 21). Le particelle disperse potranno essere NaCl o KCl, il diametro delle particelle immesse dipenderà dalla concentrazione della soluzione.

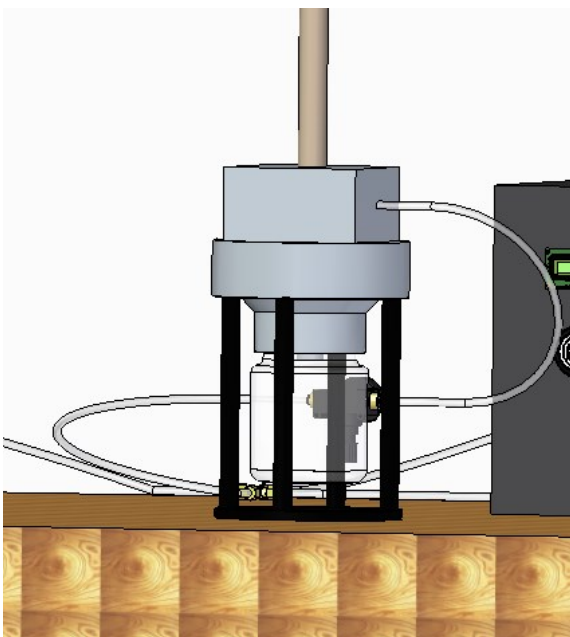


Figura 20 . Vista anteriore del generatore di particelle

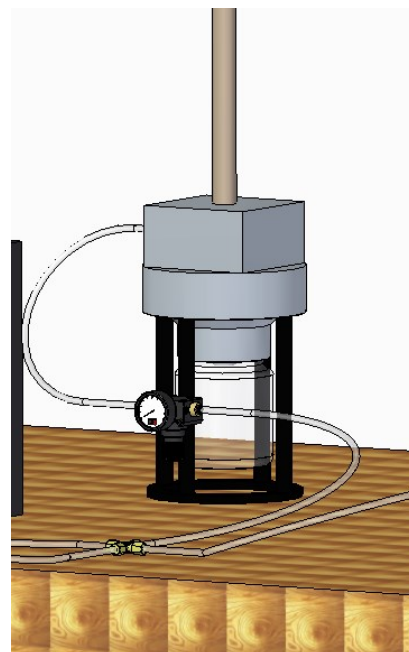


Figura 21 . Vista posteriore del generatore di particelle

3.1.5 Pompa di calore

Il compito della pompa di calore sarà quello di gestire la temperatura all'interno della camera. Questa è montata sulla parete laterale tramite uno scavo 60x39,4 cm e mantenuta in posizione tramite due dadi e due viti. Il modello scelto è l'AA-019-12-22-00-00 della Thermo Electric Devices. Questa pompa di calore prevede anche un ventilatore utile per rendere le condizioni all'interno della camera quanto più omogenee possibile (**Figura 22-Figura 23**).

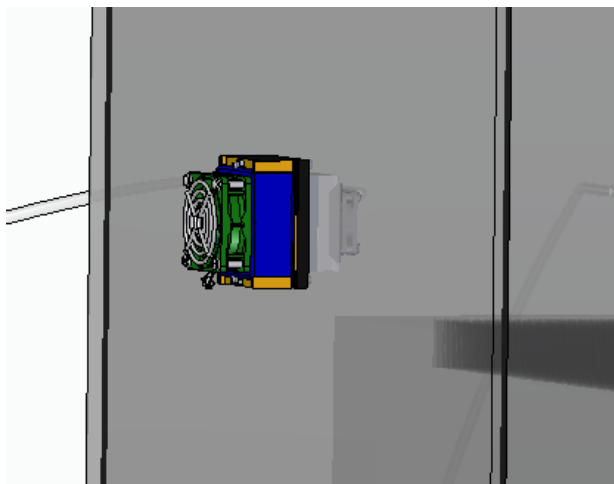


Figura 23 . Vista esterna pompa di calore

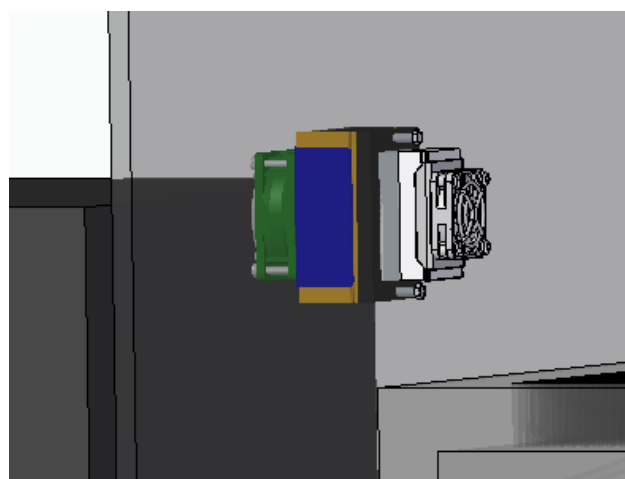


Figura 22 . Vista interna pompa di calore

3.1.6 Cilindri per generazione di gas

Per generare gas inquinanti saranno utilizzati dei cilindri ognuno contenente il gas prescelto (come CO, CO₂). Questi cilindri hanno un'uscita da 5/8", sarà quindi necessaria una riduzione per tornare a 1/4" e poter connettere il tubo al calibratore di gas (**Figura 24**).

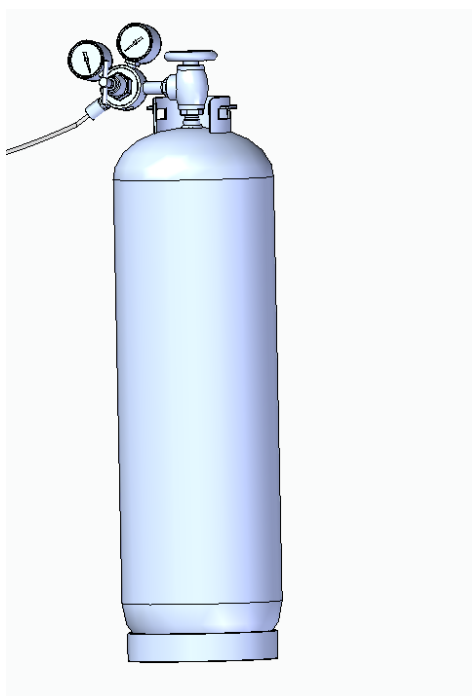


Figura 24. Cilindro per generazione gas inquinanti

3.1.7 Calibratore di gas

Il calibratore di gas mixerà zero air e gas inquinanti permettendo così di poter inviare nella camera una precisa concentrazione di inquinanti. Il modello scelto è il 146iQ Multi-gas Calibrator, in ingresso avremo la zero air dalla riduzione a T e fino a 6 gas diversi provenienti dai cilindri. Ci sarà poi l'uscita sempre da ¼" che invierà gli inquinanti nella camera tramite un foro nella parete posteriore (**Figura 25-Figura 26**).

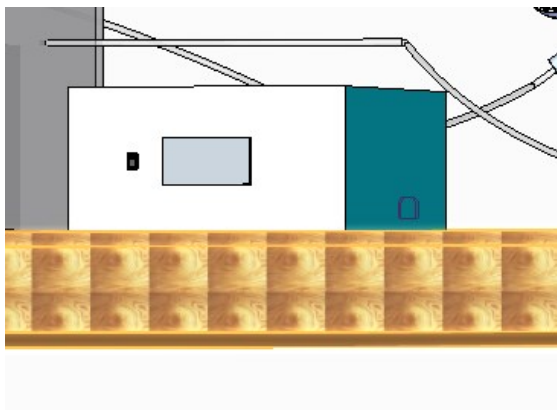


Figura 26. Vista anteriore del calibratore di gas

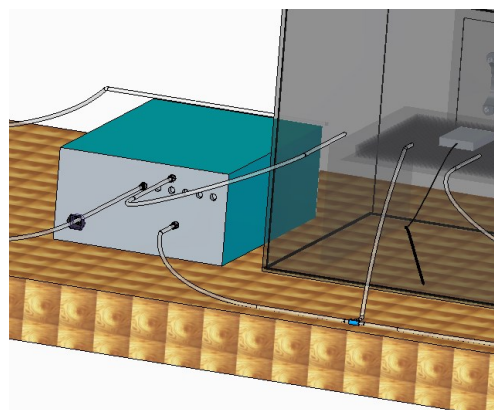


Figura 25. Vista posteriore del calibratore di gas

3.1.8 Valvola di sicurezza

Viene prevista una valvola di sicurezza da porre nel pannello superiore per mantenere la pressione all'interno della camera a 1,5 bar (**Figura 27**).

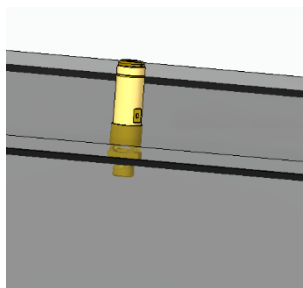


Figura 27. Valvola di sicurezza

3.1.9 Sensori di riferimento

I sensori di riferimento per gli inquinanti (PM e gas) saranno posti all'esterno, un tubo posto alla stessa altezza della piattaforma degli LCS invierà i campioni di aria da analizzare a questi sensori fornendo dati accurati sulla concentrazione degli inquinanti, i quali saranno confrontati con quelli forniti dagli LCS (**Figura 28**). Per quanto riguarda i sensori di riferimento di T e RH questi avranno ovviamente la parte sensibile all'interno della camera saranno poi accessibili dall'esterno tramite cavi da far passare attraverso fori realizzati nella parete della camera.

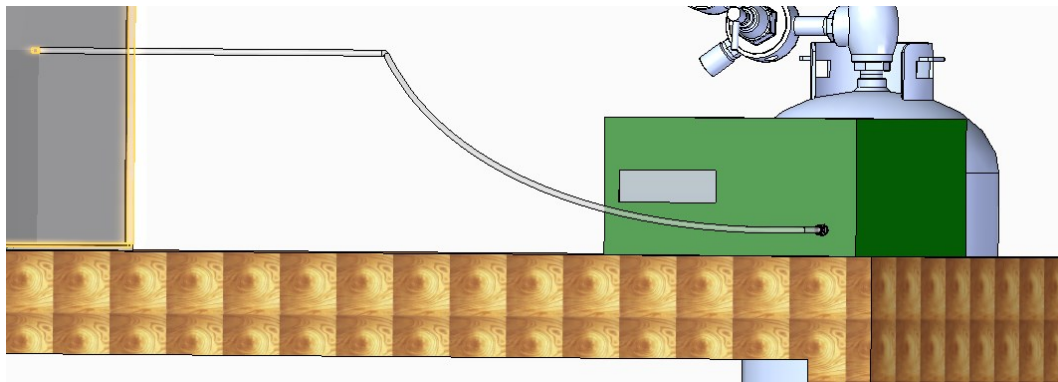


Figura 28. Sensore di riferimento

3.2 Condizioni operative della camera

3.2.1 Valori di pressione

Il compressore dovrà lavorare in modo continuo inviando aria compressa a 5 bar. L'aria compressa arriverà quindi al generatore di zero air il quale dopo aver pulito l'aria dalle impurità la farà uscire a 4 bar. La pressione di uscita è regolabile in caso, tramite la manopola presente sullo strumento. Dallo zero air arriviamo alla riduzione a croce. Da questa l'aria andrà in 3 diverse direzioni:

- Verso il generatore di umidità relativa, il cui ingresso dovrà essere a 3 bar, è quindi necessario un regolatore di pressione. Dal generatore di umidità l'aria con la percentuale di RH stabilita entrerà in camera con una pressione di 3 bar.
- Verso il generatore di particelle la pressione, in questo caso la pressione di ingresso deve essere di circa 4 bar, quindi uguale a quella che arriva, il regolatore di pressione potrebbe quindi non essere previsto, ma è preferibile utilizzarlo per tenere sotto controllo la situazione. L'AGK-2000 presenta un regolatore di pressione interno per gestire la pressione di uscita che possiamo settare a 3 bar. Le particelle generate entreranno quindi in camera.
- Infine, verso la riduzione a croce.

Dalla riduzione a croce in questo caso l'aria andrà in due diverse direzioni:

- Verso la camera. Questo rappresenta l'ingresso della zero air in camera che sarà utilizzato per operazioni di pulizia e per andare a diminuire la concentrazione dagli inquinanti all'interno.
- Verso il calibratore di gas. La pressione di ingresso dovrà essere di 2,5 bar, avremo quindi anche qui un regolatore di pressione. La pressione di uscita sarà invece di circa 2 bar.

Il calibratore di gas ha in ingresso anche i gas inquinanti provenienti dai rispettivi cilindri. I gas provenienti da questi cilindri dovranno entrare nel calibratore a 2,5 bar come la zero air, ci sarà quindi anche qui un regolatore di pressione. Dal calibratore l'aria inquinata del gas scelto entrerà in camera.

La camera al suo interno avrà una pressione di 1,5 bar, dato che questo valore di pressione è maggiore di quello atmosferico, la valvola di sicurezza permetterà di mantenere stabile all'interno della camera il valore di pressione.

Avere la pressione interna della camera maggiore di quella atmosferica, permette ai campioni d'aria di arrivare autonomamente ai sensori di riferimento posti all'esterno proprio grazie a questa sovrappressione. È consigliato porre una valvola di ritegno per evitare che il flusso diretto al sensore di riferimento torni in camera. Allo stesso modo la sovrappressione in camera potrebbe portare l'aria a uscire dai tubi che portano zero air, aria umida e gas inquinante quando questi non sono in fase di utilizzo. E bene quindi porre anche qui delle valvole di ritegno in questo caso però per evitare l'uscita di aria dalla camera. Il tutto è riportato nella **Tabella 3**.

Strumento	IN	OUT	Regolatore di pressione	Flow rate
Compressore		5 bar	no	
Zero Air	5 bar	4 bar	no	20 L/min
RH Generator	3 bar	3 bar	sì	5 L/min
PM Generator	4 bar	3 bar	sì	10 L/min
Calibratore Gas	2,5 bar	~2 bar	sì	10 L/min (posso sceglierlo io)
Cilindri gas (CH₄, CO, CO₂, SO₂, NO₂, NO)		≤2,5 bar (posso sceglierla io tramite il regolatore di pressione)	sì	≤10 L/min (posso regolarlo a piacimento tramite controller di flusso)
Sensori di riferimento	≤1,5 bar		no	

Tabella 3. Valori di pressione, necessità di un regolatore di pressione e flow rate di ogni strumento

3.2.2 Gestione del flusso

La camera, essendo 70x70x70 cm, ha un volume di 343 L. Conoscendo questo volume e i flussi uscenti dai vari strumenti è possibile prevedere il tempo con cui si raggiungeranno le condizioni prefissate. Il generatore di PM e il calibratore di gas inviano un flusso di circa 10L/min, ciò significa che la camera raggiungerà le condizioni richieste in circa 30 minuti. L'effettivo raggiungimento delle condizioni richieste dovrà essere verificato tramite i sensori di riferimento. Per quanto riguarda il generatore di umidità questo ha un flusso in uscita di 5L/min il tempo di riempimento della camera sarà quindi di circa un'ora, considerando però che anche il generatore di particelle introduce dell'aria parzialmente umida il tempo potrà essere minore, anche in questo caso, l'effettivo raggiungimento delle condizioni richieste sarà controllato tramite i sensori di riferimento. Dopo aver raggiunto le condizioni richieste queste saranno mantenute stabili per circa dieci minuti per poter effettuare tutte le misurazioni necessarie per la calibrazione dei sensori. Anche in questo caso i valori del flow-rate sono visibili nella **Tabella 4**.

3.2.3 Lunghezza e materiale dei tubi

La lunghezza dei tubi deve mantenersi intorno ai 3 m, per evitare le perdite di carico continue che diventerebbero infatti troppo elevate facendo abbassare la pressione nei tubi. Bisogna inoltre cercare di evitare troppi restringimenti, cercando di mantenersi a un diametro quanto più costante possibile. I tubi dovranno essere in teflon che è un materiale inerte, in modo da prevenire reazioni non volute durante il processo di calibrazione. Anche le valvole, le riduzioni e tutti i componenti che saranno a contatto con l'aria dovranno essere in materiale inerte quindi teflon o acciaio inossidabile.

3.2.4 Regolazione condizioni interne della camera

- Regolazione umidità relativa

L'RH-200 è fornito di una sonda di interfaccia, questa tramite la misura dell'umidità relativa la confronta con il set-point di umidità relativa fissato andando a gestire il flusso di aria umida inviato nella camera.

- Regolazione T e velocità ventola

La temperatura sarà regolata dalla pompa di calore. Per mantenere la temperatura desiderata la pompa di calore sarà collegata a un controller di temperatura regolabile, il quale permette di scegliere il set-point e di confrontarla con quella all'interno della camera tramite un termistore, da questo confronto la pompa di calore regolerà il suo funzionamento. La pompa di calore è dotata anche di una ventola utile per rendere quanto più omogenee le condizioni all'interno della camera.

- Regolazione quantità PM

Per ottenere le particelle del diametro desiderato, dovranno essere da 1, 2.5 e 10 μm , bisogna gestire la concentrazione della soluzione presente all'interno del generatore. Per verificare il raggiungimento della concentrazione di inquinanti all'interno della camera si osserveranno i dati forniti dai sensori di riferimento posti all'esterno della camera. Raggiunta la concentrazione desiderata, questa dovrà restare tale per circa 10 minuti.

- Regolazione quantità gas inquinanti

La regolazione sarà simile a quella per PM. Il calibratore mixa zero air e gas inquinante proveniente dai cilindri ad una quantità in ppm a scelta e inviandola poi in camera.

3.3 Utilizzo della camera

In questa sezione si riportano gli step necessari per utilizzare la camera di calibrazione.

3.3.1 Calibrazione dei sensori per la misura di PM

1. Aprire la camera tramite il pannello anteriore e porre sulla piattaforma gli LCS. Se questi hanno bisogno di cavi per comunicare con il computer che li va a gestire, questi dovranno passare da un foro apposito realizzato nella parete posteriore. Se invece comunicano in wireless tale foro non è necessario. Posizionati gli LCS, chiudere la camera in modo preciso per evitare fuoriuscite, oltre alle guarnizioni e al silicone sigillante già presenti applicare nastro adesivo al neoprene in tutti i possibili punti di fuoriuscita, in particolare in corrispondenza del pannello di apertura.
2. Aprire le valvole di intercettazione manuali 1 e 2, e chiudere la 3 e la 4 (**Figura 29-Figura 30**).

3. Decidere le quantità nella camera (**Tabella 4**): in particolare si propone una metodologia che inizia con una concentrazione di PM maggiore, per poi procedere con la diminuzione. Nella tabella c'è un esempio delle condizioni operative.

Concentrazione PM [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	RH%
200	35	80
180	35	80
160	35	80
140	25	60
120	25	60
100	15	40
80	15	40
60	15	40
50	5	20
40	5	20
30	5	20

Tabella 4. Andamento delle quantità durante il processo di calibrazione per sensori per PM

4. Per raggiungere la concentrata di inquinante desiderato all'interno della camera, bisogna eseguire le seguenti azioni:
- Avviare la pompa di calore andando ad impostare il set-point di temperatura.
 - Avviare il generatore di zero air.
 - Avviare il generatore di umidità relative e impostare il valore di RH in base all'andamento scelto per il processo di calibrazione.
 - Infine, avviare il generatore di particelle che inizierà a inviare l'aerosol in camera.

Dopo aver reso operativi tutti gli strumenti si andranno a leggere i valori forniti dai sensori di riferimento per verificare il raggiungimento delle concentrazioni e delle condizioni richieste. Raggiunte le condizioni del primo step della calibrazione si dovranno aspettare 10 minuti per essere sicuri di aver raggiunto condizioni stabili. Posso quindi effettuare le misurazioni anche tramite gli LCS e registrare i dati ottenuti da questi e dai sensori di riferimento.

5. Si consiglia di iniziare con la concentrazione massima di PM che si vuole misurare per poi procedere con concentrazioni decrescenti. In questo modo, effettuate le misurazioni del primo step, si andrà a chiudere la valvola 1 e aprire la 4. È possibile spegnere il generatore di particelle dato che la sola zero air in ingresso in camera andrà a diminuire la concentrazione di particelle presenti.
6. Proseguire così per tutti gli step della calibrazione fino all'ultimo passaggio. Naturalmente quando cambia la T e l'RH è necessario modificare i valori di set point sulla pompa di calore e sul generatore di umidità relativa per ottenere i valori desiderati.
7. Completato un processo di calibrazione, prima di iniziare il successivo con un tipo di particelle di diverso diametro o con un andamento di T e RH diverso, bisogna effettuare le operazioni di pulizia. Si andranno a chiudere tutte le valvole tranne la 4 facendo entrare in camera solo la zero air. Dopo questa operazione della durata di circa 5-10 minuti si andrà ad aprire la camera per pulirne l'interno tramite dell'alcol isopropilico ed evitare così una contaminazione tra un test e il successivo.
8. È possibile iniziare il processo di calibrazione successivo seguendo gli stessi passaggi.

3.3.2 Calibrazione dei sensori per la misura dei gas inquinanti

1. Aprire la camera tramite il pannello anteriore e porre sulla piattaforma gli LCS. Se questi hanno bisogno di cavi per comunicare con il computer che li va a gestire, questi dovranno passare da un foro apposito realizzato nella parete posteriore. Se invece comunicano in wireless tale foro non è necessario. Posizionati gli LCS chiudere la camera in modo preciso per evitare fuoriuscite, oltre alle guarnizioni e al silicone sigillante già presenti applicare del nastro adesivo al neoprene in tutti i possibili punti di fuoriuscita, in particolare in corrispondenza del pannello di apertura.
2. Aprire le valvole di intercettazione manuali 2 e 3, chiudere la 1 e la 4 (**Figura 29-Figura 30**).
3. Decidere l'andamento delle quantità nella camera (**Tabella 5**): in particolare si propone una metodologia che inizia con una concentrazione di PM maggiore, per poi procedere con la diminuzione. Nella tabella c'è un esempio delle condizioni operative.

Concentrazione gas [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	RH%
200	35	80
180	35	80
160	35	80
140	25	60
120	25	60
100	15	40
80	15	40
60	15	40
50	5	20
40	5	20
30	5	20

Tabella 5. Andamento delle quantità durante il processo calibrazione per sensori per gas

4. Si devono raggiungere le quantità scelte. Si andranno quindi ad avviare gli strumenti necessari:
 - Si avvia la pompa di calore andando ad impostare la temperatura di set point.
 - Avviare il generatore di zero air.
 - Avviare il generatore di umidità relative e impostare il valore di RH in base all'andamento scelto per il processo di calibrazione.
 - Infine, avviare il calibratore di gas che inizierà a inviare l'aerosol in camera. Il mixaggio all'interno del calibratore deve essere maggiore di 100ppm per poter raggiungere il valore massimo fissato nel primo step di calibrazione, un valore più basso implicherebbe un tempo di attesa molto lungo prima del raggiungimento delle concentrazioni di inquinanti richieste.

Dopo aver reso operativi tutti gli strumenti si andranno a leggere i valori forniti dai sensori di riferimento per verificare il raggiungimento delle concentrazioni e delle condizioni richieste. Raggiunte le condizioni del primo step della calibrazione si dovranno aspettare 10 minuti per essere sicuri di aver raggiunto condizioni stabili. posso quindi effettuare le misurazioni anche tramite gli LCS e registrare i dati ottenuti da questi e dai sensori di riferimento.

5. La concentrazione di gas nei vari step della calibrazione è consigliato sia decrescente. In questo modo, effettuate le misurazioni del primo step, si andrà a chiudere la valvola 3 e aprire la 4. È possibile quindi spegnere il calibratore di gas dato che la sola zero air in ingresso in camera andrà a diminuire la concentrazione di gas inquinante presente.

6. Proseguire così per tutti gli step della calibrazione fino all'ultimo passaggio. Naturalmente quando cambia la T e l'RH si dovranno modificare i valori di set point sulla pompa di calore e sul generatore di umidità relativa per ottenere i valori desiderati.
7. Completato un processo di calibrazione, prima di iniziare il successivo con un tipo di gas diverso o più gas insieme (per verificare la cross-sensitivity) o con un andamento di T e RH diverso, si dovranno effettuare le operazioni di pulizia. si andranno a chiudere tutte le valvole tranne la 4 facendo entrare in ingresso solo la zero air. Dopo questa operazione di circa 5-10 minuti si aprirà la camera per pulirne l'interno tramite dell'alcol isopropilico ed evitare così una contaminazione tra un test e il successivo.
8. È possibile iniziare il processo di calibrazione successivo seguendo gli stessi passaggi.

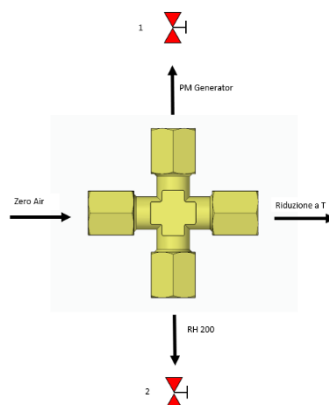


Figura 29. Diramazione a croce con valvole di intercettazione manuali

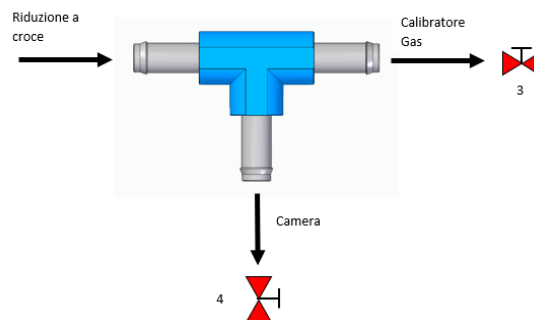


Figura 30. Diramazione a T con valvole di intercettazione manuali

3.4 Analisi dati comune di Ancona

Nella seconda fase del progetto di tesi, è stata svolta una valutazione sulle condizioni della qualità dell'aria nel comune di Ancona. I parametri considerati sono: Benzene, CO, NO₂, NO_x, O₃, PM₁, PM₁₀, PM_{2.5}, SO₂, Direzione Vento [°N], Pressione, Radiazione globale, Temperatura, Umidità Relativa, Velocità Vento. I dati analizzati hanno scansione oraria e vanno dal 05/05/2018 al 06/05/2022. Tramite Python sono state svolte varie analisi.

3.4.1 Analisi delle correlazioni

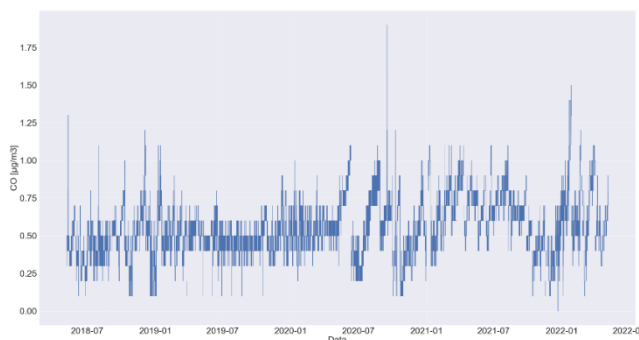


Figura 31. Andamento nel tempo della CO.

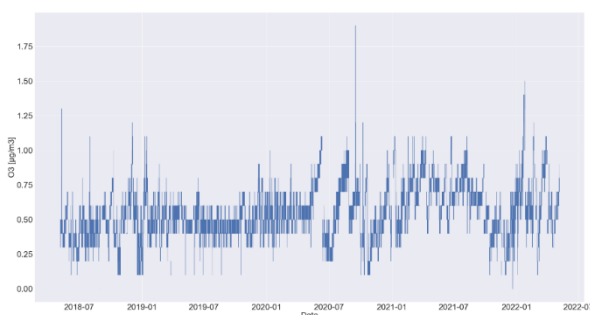


Figura 32. Andamento nel tempo di O₃

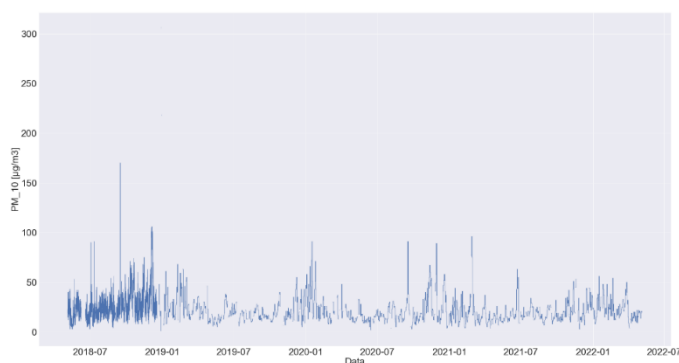


Figura 33. Andamento nel tempo PM₁₀.

Per prima cosa sono stati visualizzati gli andamenti nel tempo degli inquinanti. Sono riportati qui gli andamenti di CO, O₃ e PM₁₀ (Figura 31-Figura 32-Figura 33).

Visualizzati gli andamenti nel tempo è stata valutata la correlazione tra i dati tramite coefficiente di Pearson (1), tale correlazione è stata visualizzata tramite una heatmap. L'indice di correlazione lineare r di Pearson si utilizza per determinare la forza e la direzione di una relazione lineare tra due variabili. Questo coefficiente di correlazione si calcola come rapporto tra la covarianza delle due variabili e il prodotto delle loro deviazioni standard.

$$r = \frac{\sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \times \sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

dove: x_i = valore variabile x ; \bar{x} = valore medio variabile x ; y_i = valore variabile y ; \bar{y} = valore medio variabile

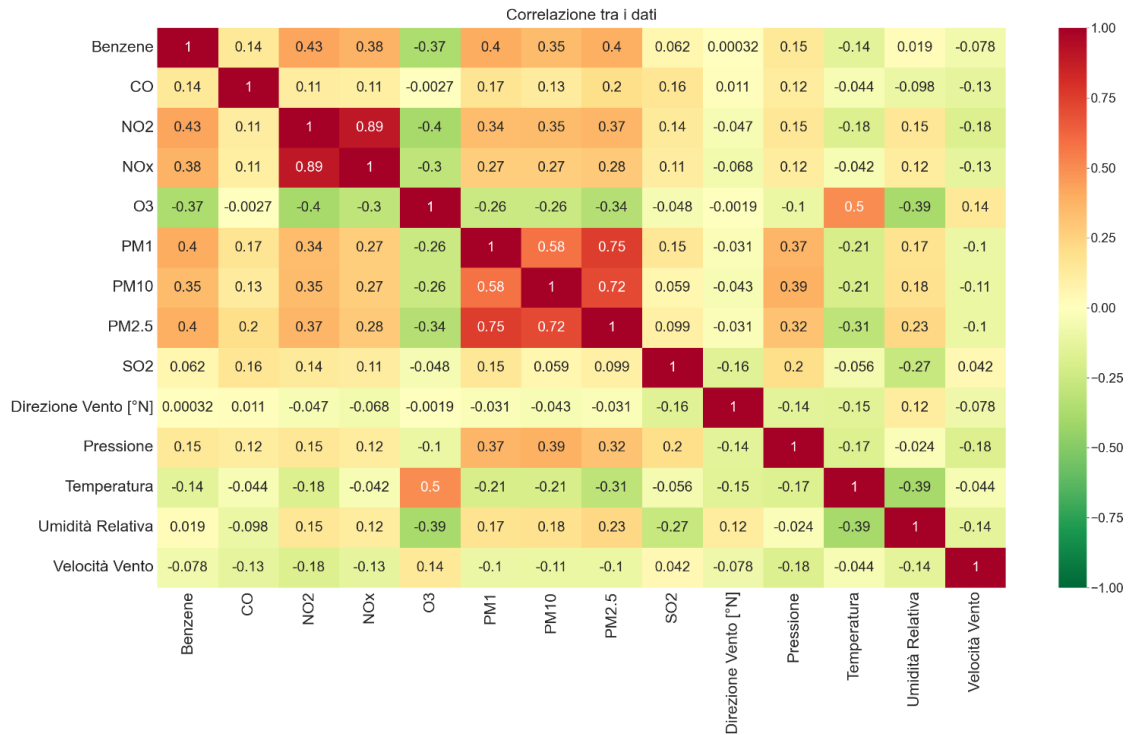


Figura 34. Correlazioni lineari dati (coefficiente di Pearson).

Il valore del coefficiente di Pearson è compreso tra -1 (che indica una perfetta relazione negativa lineare tra le due variabili) e + 1 (che indica una perfetta relazione positiva lineare tra le due variabili), un valore vicino a 0 indica che non c'è alcuna relazione lineare tra le variabili. Ciò significa che più l'indice è vicino a zero, più la relazione sarà bassa, più si avvicina a -1 oppure a + 1 più la relazione sarà alta. Dalla heatmap (Figura 34) si può vedere come non ci siano forti correlazioni per le variabili in gioco, a parte tra NO₂ e NOx e con valori minori tra le PM. Queste correlazioni sono dovute al fatto che le fonti di produzione di questi inquinanti e la loro formula chimica sono simili.

3.4.2 Medie giornaliere

Vista la bassa correlazione dei dati, per cercare di migliorarla si è passati da dati forniti per ogni ora a dati giornalieri. In questo modo diminuisce la dispersione dei dati, rendendo gli andamenti più regolari.

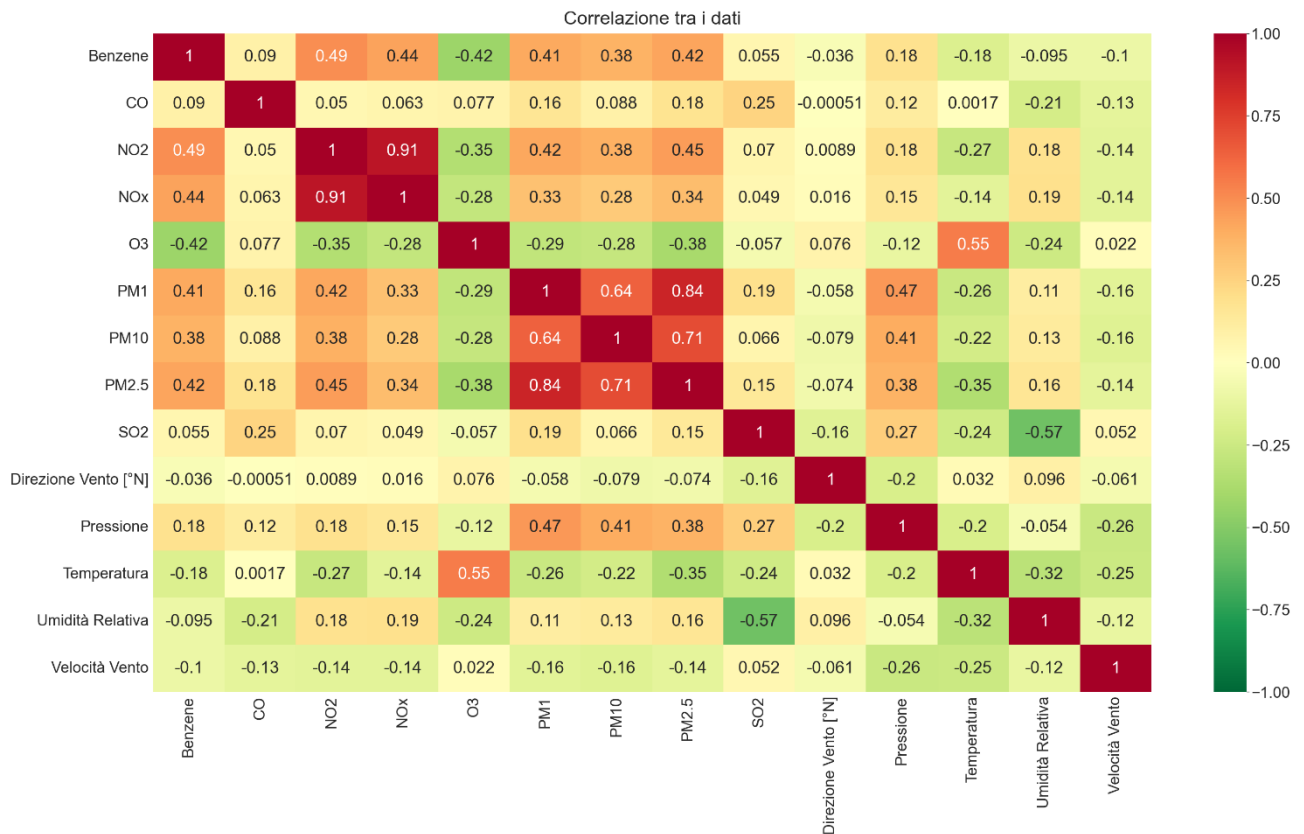


Figura 35. Correlazioni lineari dati medi giornalieri (coefficiente di Pearson)

Vediamo infatti grazie alla heatmap (**Figura 35**) di correlazione come seppur di poco le relazioni siano migliorate.

Nonostante il miglioramento avuto grazie all'utilizzo dei dati giornalieri, le variabili che hanno buona correlazione rimangono poche. Per limitare le fluttuazioni dei dati dovute a possibili errori di misura si è ricorso all'utilizzo della media mobile semplice. Questa considera i dati di un determinato periodo e ne viene calcolata la media sommandoli fra loro e dividendo per il numero totale di valori. I periodi considerati per la media mobile sono settimanali e bisettimanali, quindi 7 e 14 set di dati. Sono stati inoltre eliminati i valori NAN, ovvero i giorni in cui non risultavano esserci misurazioni. È stato in pratica effettuato uno smoothing dei dati, un filtraggio con lo scopo di evidenziare pattern significativi attenuando il "rumore" dovuto proprio alle misurazioni sbagliate. Dalla **Figura 38** e dalla **Figura 37** l'andamento della concentrazione di PM₁₀ dopo aver applicato la media mobile settimanale e bisettimanale.

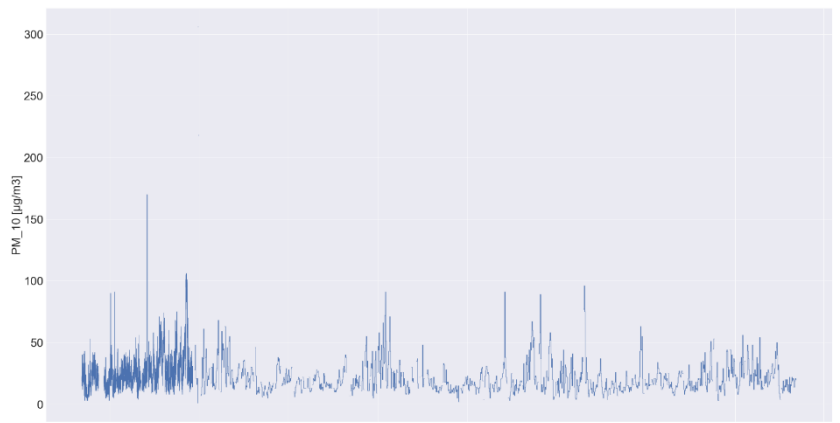


Figura 36. Andamento nel tempo PM₁₀

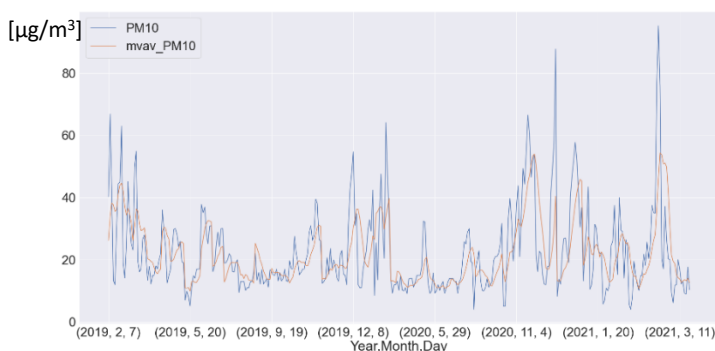


Figura 38. Andamento nel tempo PM₁₀ con media mobile settimanale

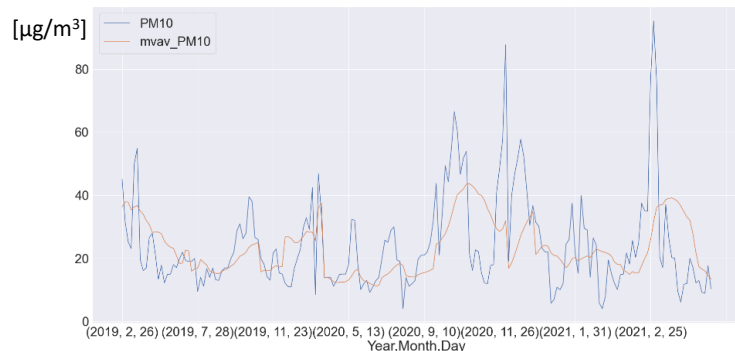


Figura 37. Andamento nel tempo PM₁₀ con media mobile bisettimanale

I dati risultanti dalla media mobile vengono utilizzati per valutarne la correlazione. Questa volta oltre al coefficiente di Pearson viene analizzata la correlazione anche tramite il coefficiente di Spearman (1):

$$(1) \rho = 1 - \frac{6 \sum_i d_i^2}{n(n^2 - 1)}$$

n = numero di dati per la variabile; d = differenza del rango dell'i-esimo elemento

Come il coefficiente di Pearson anche quello di Spearman varierà tra -1 e 1, questo coefficiente al contrario di quello di Pearson non misura una relazione lineare ma permette di stabilire quanto bene una relazione tra due variabili può essere descritta usando una funzione monotona.

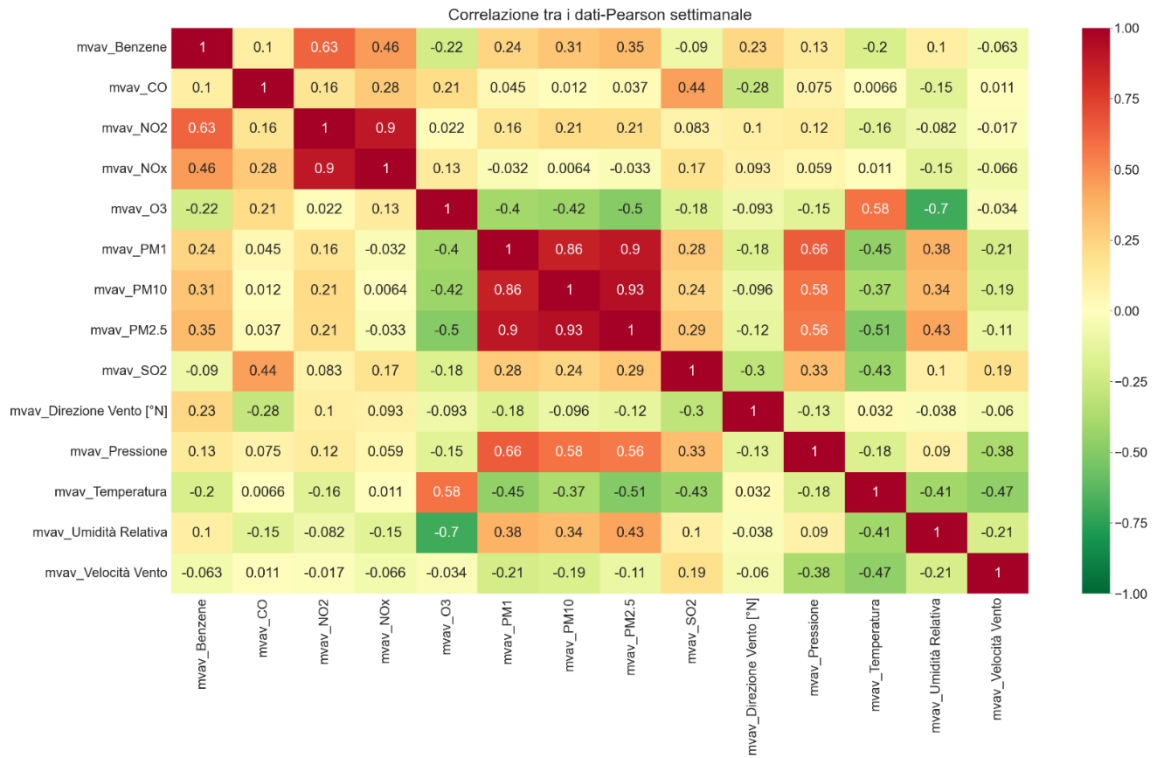


Figura 39. Correlazione lineare dati con media mobile settimanale (coefficiente di Pearson)

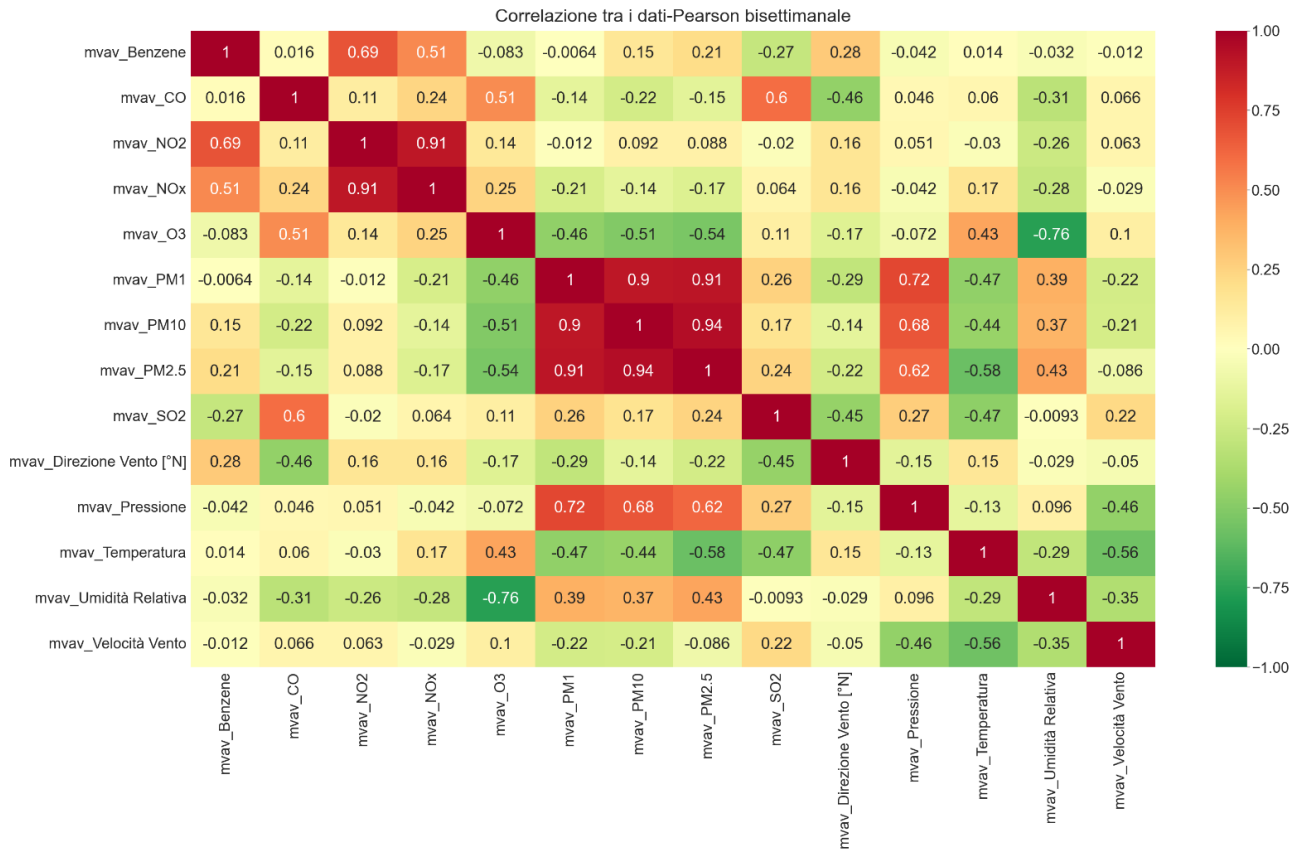


Figura 40. Correlazione lineare dati con media mobile bisettimanale (Coefficiente di Pearson)

Utilizzando il coefficiente di Pearson e dati mediati settimanalmente (**Figura 39**) e bisettimanalmente (**Figura 40**) vediamo come le correlazioni migliorano (leggermente di più per dati bisettimanali). Per NO₂ e NOx e i PM abbiamo una correlazione alta, inoltre risulta una correlazione medio-alta negativa tra O₃ e umidità relativa.

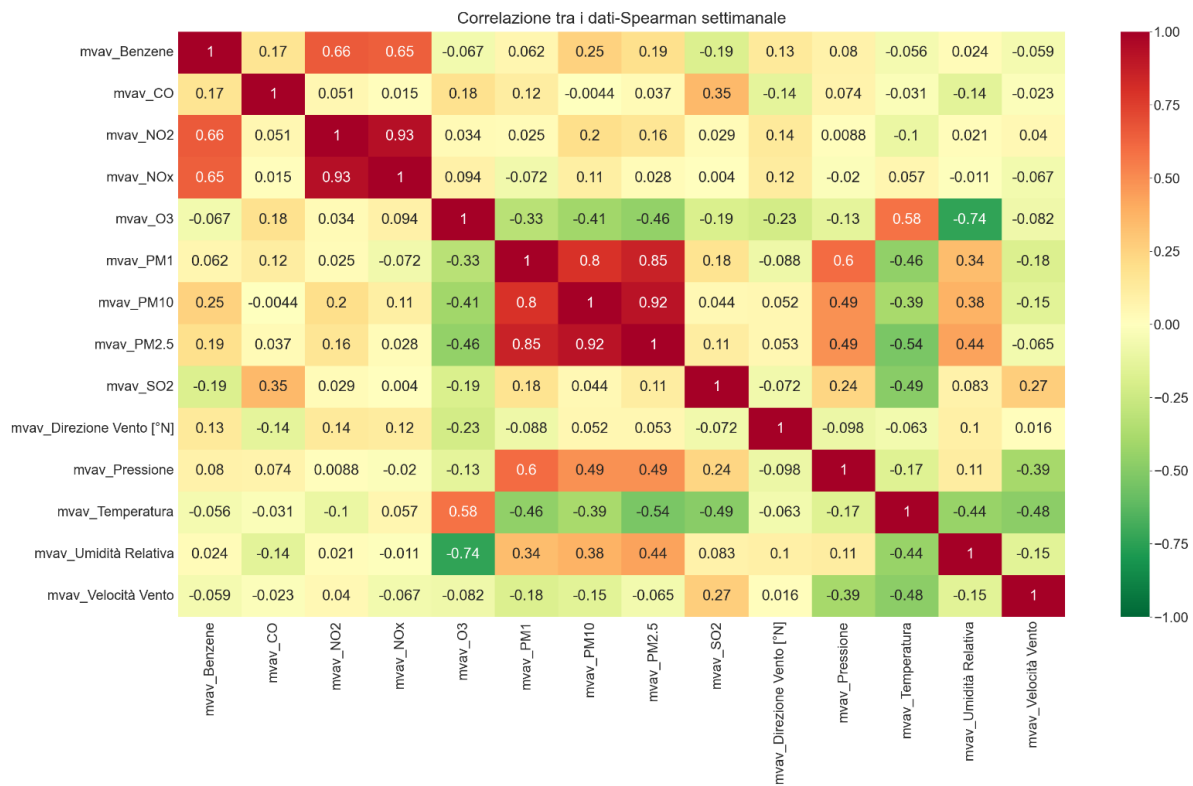


Figura 41. Correlazione dati con media mobile settimanale (coefficiente di Spearman).

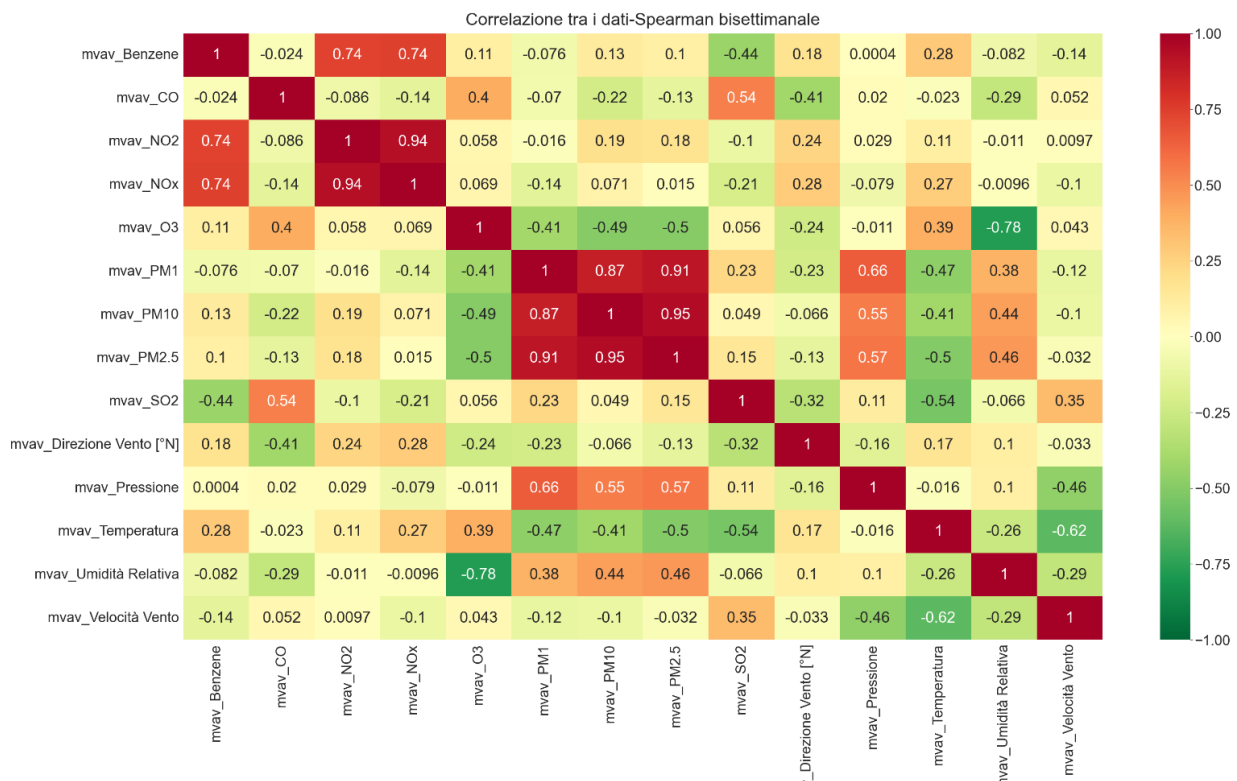


Figura 42. Correlazione dati con media mobile bisettimanale (coefficiente di Spearman).

Utilizzando invece il coefficiente di Spearman le correlazioni migliorano ancora leggermente (**Figura 41-Figura 42**) e oltre a quelle notate prima, con i dati bisettimanali si nota una correlazione medio-alta positiva tra il Benzene e i NOx, ciò può essere dovuto al fatto che come per i NOx una delle principali fonti di produzione di Benzene sono i gas di scarico dei veicoli.

3.4.4 Metodi di visualizzazione dei dati

Sono state in seguito realizzate delle heatmap per visualizzare le concentrazioni giornaliere durante l'anno. Secondo normative Europee [2], infatti, durante l'anno la media giornaliera limite è di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 35 volte. Qui sono riportate quelle relative alla concentrazione di PM₁₀ (**Figura 43-Figura 44-Figura 45-Figura 46-Figura 47**).

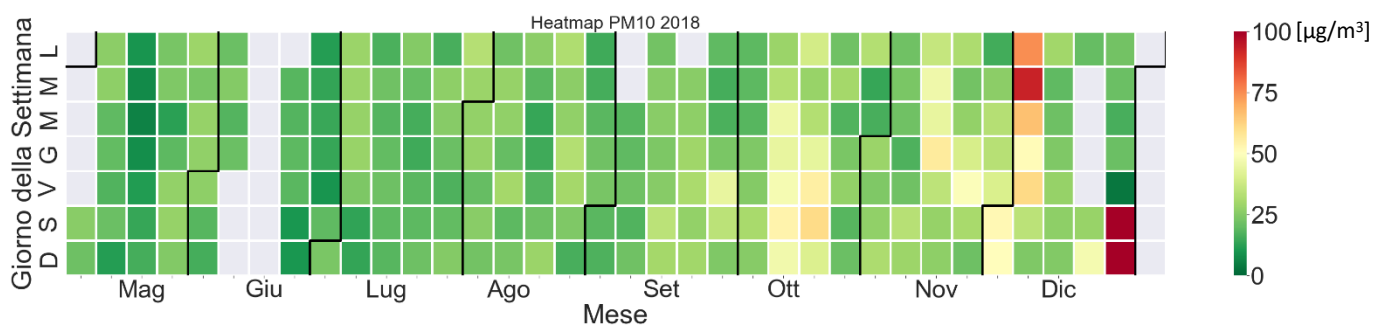


Figura 43. Heatmap annuale concentrazione PM₁₀ 2018.

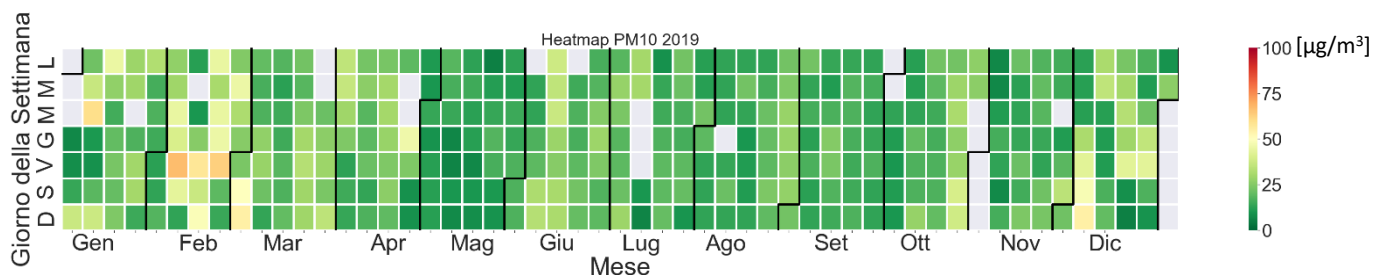


Figura 44. Heatmap annuale concentrazione PM₁₀ 2019.

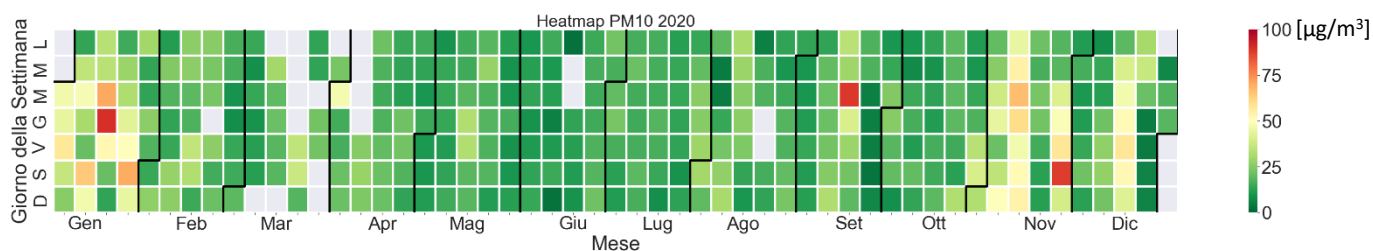


Figura 45. Heatmap annuale concentrazione PM₁₀ 2020.

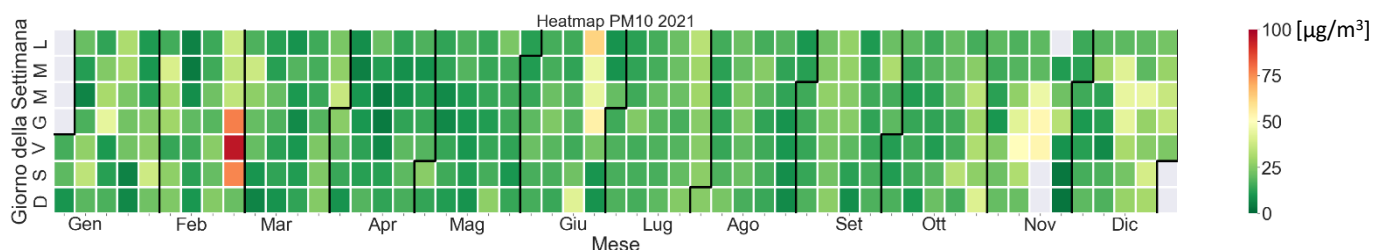


Figura 46. Heatmap annuale concentrazione PM₁₀ 2021.

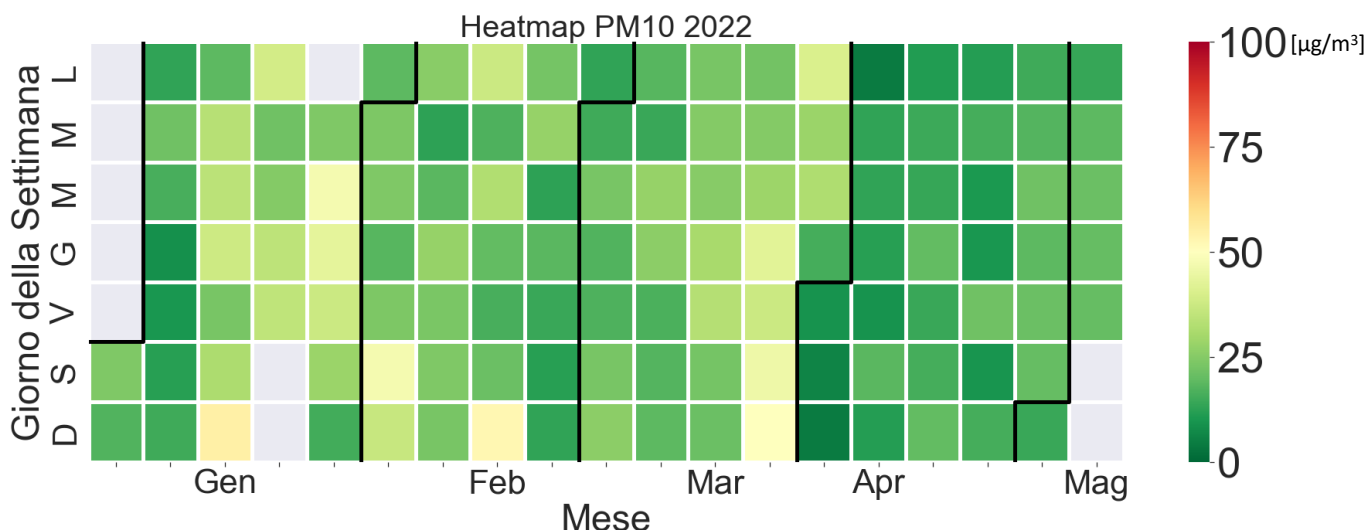


Figura 47. Heatmap annuale concentrazione PM₁₀ 2022.

Dalle heatmap vediamo come i giorni in cui la media giornaliera supera i 50 µg/m³ partono da una colorazione gialla. In ogni anno risulta rispettato il limite dei 35 superamenti del valore limite. Possiamo anche notare che le concentrazioni maggiori si verificano quasi sempre nei mesi più freddi (invernali e autunnali) ciò può essere dovuto alla maggiore accensione dei riscaldamenti in questo periodo.

3.4.5 Analisi dei dati annuale

Come ultima analisi è stata valutata la media annuale di concentrazione degli inquinanti e la deviazione standard che rappresenta la dispersione dei dati rispetto al valore medio.

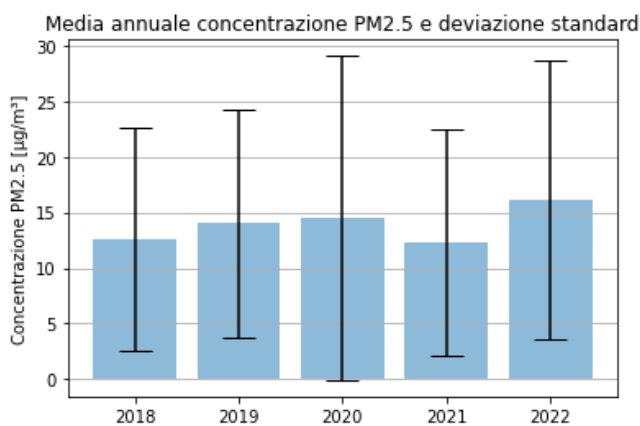


Figura 48. Valori medi e deviazioni standard annuali PM2.5

Dati PM2.5 annuali	Valore medio [µg/m ³]	Deviazione standard [µg/m ³]
2018	13	±10
2019	14	±10
2020	14	±15
2021	12	±15
2022	16	±13

Tabella 5. Valori medi e deviazioni standard annuali PM2.5

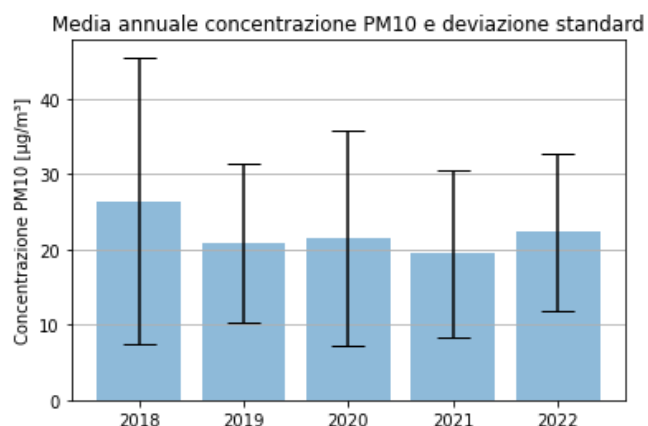


Figura 49. Valori medi e deviazioni standard annuali PM10

Dati PM10 annuali	Valore medio [µg/m ³]	Deviazione standard [µg/m ³]
2018	26	±19
2019	21	±11
2020	22	±14
2021	19	±11
2022	22	±10

Tabella 6. Valori medi e deviazioni standard annuali PM10

I valori limite annuali per PM_{2.5} e PM₁₀ sono rispettivamente 25 e 40 µg/m³ [2], possiamo vedere come questi valori sono rispettati (Figura 48-Tabella-Figura 49-Tabella).

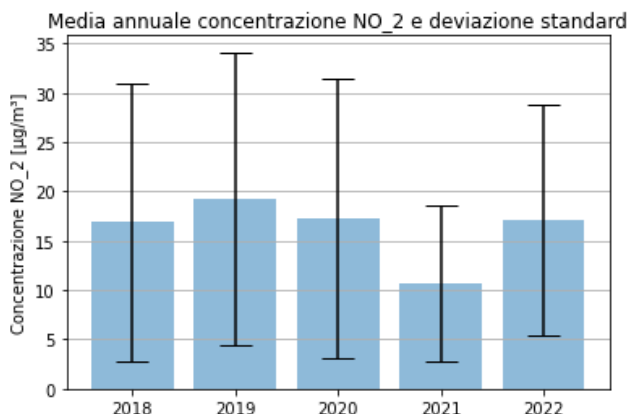


Figura 51 - Valori medi e deviazioni standard annuali NO2

Dati NO ₂ annuali	Valore medio [µg/m ³]	Deviazione standard [µg/m ³]
2018	17	±14
2019	19	±15
2020	17	±14
2021	10	±8
2022	17	±12

Tabella 1 – Valori medi e deviazioni standard annuali NO2

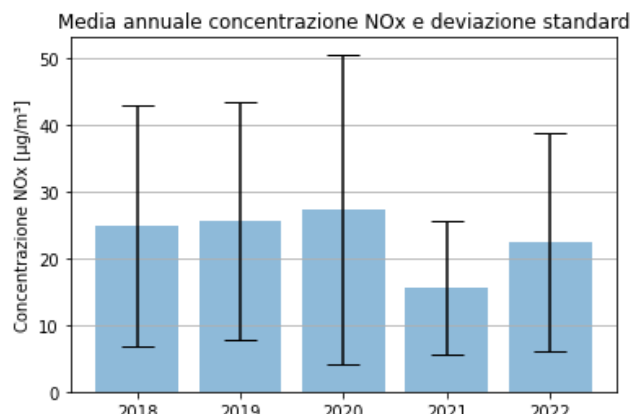


Figura 50 - Valori medi e deviazioni standard annuali NOx

Dati NOx annuali	Valore medio [µg/m ³]	Deviazione standard [µg/m ³]
2018	25	±18
2019	26	±18
2020	27	±23
2021	16	±10
2022	22	±16

Tabella 2 – Valori medi e deviazioni standard annuali NOx

Per NO₂ e NOx il limite annuale è di 40 µg/m³ [2] e anche in questo caso possiamo vedere che il limite è rispettato (Figura 51-Tabella 1-Figura 50-Tabella 2). È interessante notare come dal 2020 al 2021 il valore medio di concentrazione si è notevolmente abbassato, ciò è ben visibile anche riprendendo l'andamento delle concentrazioni nel tempo (Figura 52-Figura 53).

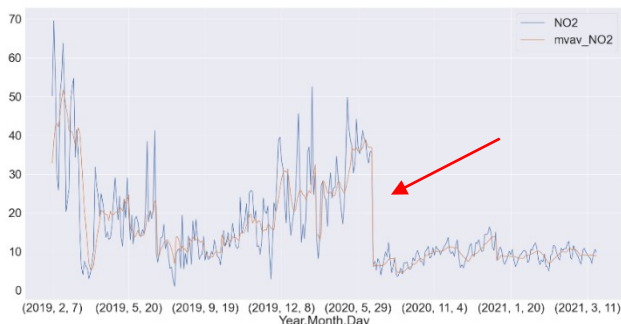


Figura 52 - Andamento nel tempo media mobile settimanale NO2

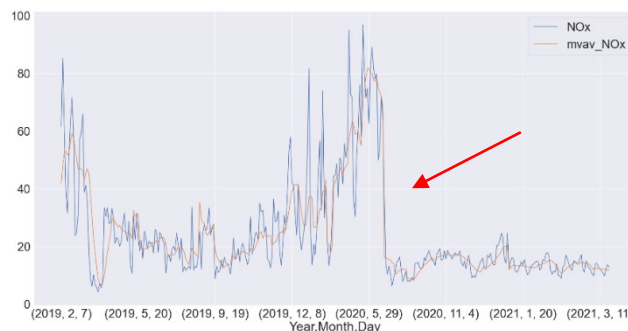


Figura 53 - Andamento nel tempo media mobile settimanale NOx

A partire da Aprile-Maggio 2020 le concentrazioni di NO₂ e NOx hanno subito una forte diminuzione. Ciò può essere una conseguenza del periodo di lockdown che ha portato ad una minore circolazione dei veicoli, principale fonte di produzione dei NOx.

4.CONCLUSIONI

Lo scopo di questo progetto di tesi è di fornire una procedura per lo sviluppo di una camera di calibrazione per sensori low-cost per la misura della qualità dell'aria. I parametri tipicamente monitorati sono PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_{10} , CO, CO_2 e O_3 .

I loro impiego sta trovando sempre più maggior spazio, data la necessità nelle città di effettuare le misure di qualità dell'aria in più punti, e non soltanto dove sono localizzate le centraline di monitoraggio, molto costose ed ingombranti e quindi difficili da installare. Quindi in questo lavoro è stato analizzato come gli LCS possono essere impiegati, e quali sono i loro punti di forza e svantaggi. Gli svantaggi sono legati alla loro incertezza di misura dovuta all'interferenza dei parametri meteorologici (temperatura dell'aria e umidità relativa). Pertanto, è necessaria la loro calibrazione che può avvenire tramite metodi tradizionali oppure metodi di Machine Learning.

Per la calibrazione dei sensori è però necessaria una camera di calibrazione in cui è possibile gestire concentrazione degli inquinanti, temperatura dell'aria e umidità relativa. In questa tesi, infatti, è stata progettata una camera di calibrazione, tramite software CAD Solid Edge, proprio per la calibrazione di sensori LCS. Sono state studiate e fornite le informazioni sulle condizioni operative in cui la camera deve lavorare, quindi valori di pressione, operazioni da effettuare sulle valvole e analisi dei flussi di inquinanti. Inoltre, è stato descritto come il processo di calibrazione dovrà essere eseguito, ovvero tutte le operazioni da svolgere per poter calibrare i sensori grazie alla camera.

L'ultima parte della tesi si concentra sull'analisi della qualità dell'aria nel comune di Ancona, nel periodo che va da Maggio 2018 an Maggio 2022. I risultati mostrano come i limiti di qualità dell'aria sono rispettati, ma al tempo stesso è bene mantenere alta l'attenzione sui livelli degli inquinanti poiché in alcuni periodi superare le soglie consigliate dalle normative. Inoltre, è stato visto come il periodo del lockdown ha influito sulla concentrazione degli inquinanti portando alla diminuzione di questi, suggerendo delle strategie per cercare di diminuire la qualità dell'aria nelle città.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] WHO's Thirteenth General Programme of Work 2019-2023
- [2] Direttiva 2008/50/CE
- [3] <https://www.eea.europa.eu/themes/air/intro>
- [4] https://environment.ec.europa.eu/topics/air_en
- [5] "Data-Driven Techniques for Low-Cost Sensor Selection and Calibration for the Use Case of Air Quality Monitoring" Rameez Raja Kureshi, Bhupesh Kumar Mishra, Dhavalkumar Thakker, Reena John, Adrian Walker, Sydney Simpson, Neel Thakkar and Agot Kirsten Wante
- [6] "Evaluating Low-Cost Commercially Available Sensors for Air Quality Monitoring and Application of Sensor Calibration Methods for Improving Accuracy" Nam H. Nguyen, Huy X. Nguyen, Thuan T. B. Le, Chinh D. Vu
- [7] "Review of the Performance of Low-Cost Sensors for Air Quality Monitoring" Federico Karagulian, Maurizio Barbieri, Alexander Kotsev, Laurent Spinelle, Michel Gerboles, Friedrich Lagler, Nathalie Redon, Sabine Crunaire and Annette Borowiak
- [8] "Intelligent Calibration and Virtual Sensing for Integrated Low-Cost Air Quality Sensors" Martha Arbayani Zaidan, Member, IEEE, Naser Hossein Motlagh, Pak L. Fung, David Lu, Hilikka Timonen, Joel Kuula, Jarkko V. Niemi, Sasu Tarkoma, Senior Member, IEEE, Tuukka Petäjä, Markku Kulmala, and Tareq Hussein
- [9] "The evaluation and optimization of calibration methods for low-cost particulate matter sensors: Inter-comparison between fixed and mobile methods" Xiaoliang Qin, Lujian Hou, Jian Gao, Shuchun Si
- [10] "'Envilution™' chamber for performance evaluation of low-cost sensors" Hamid Omidvarborna, Prashant Kumar, Arvind Tiwari
- [11] "Development of a calibration chamber to evaluate the performance of low-cost particulate matter sensors" T. Sayahi, D. Kaufman, T. Becnel, K. Kaur, A.E. Butterfield, S. Collingwood, Y. Zhang, P.-E. Gaillardon, K.E. Kelly
- [12] "New Calibration System for Low-Cost Suspended Particulate Matter Sensors with Controlled Air Speed, Temperature and Humidity" Zenon Nieckarz and Jerzy A. Zoladz
- [13] "A new calibration system for low-cost Sensor Network in air pollution monitoring" Houxin Cui, Ling Zhang, Wanxin Li, Ziyang Yuan, Mengxian Wu, Chunying Wang, Jingjin M, Yi Li
- [14] "Performance of artificial neural networks and linear models to quantify 4 trace gas species in an oil and gas production region with low-cost sensors" Joanna Gordon Caseya, Ashley Collier-Oxandale, Michael Hannigan