

João Ricardo Morgado Martinho

Estudo da aplicabilidade de sensores de baixo custo  
para monitorização de dióxido de azoto no ar ambiente





João Ricardo Morgado Martinho

Estudo da aplicabilidade de sensores de baixo custo  
para monitorização de dióxido de azoto no ar ambiente

**Tese de Mestrado**

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Professor Doutor Paulo Gabriel Fernandes de Pinho

Professor Doutor Paulo Moisés Almeida da Costa





Aos meus mais que tudo, Andreia e Afonso



## RESUMO

A monitorização da qualidade do ar é essencial para estimar a exposição da população à poluição do ar, apoiar estudos sobre os efeitos dos poluentes atmosféricos sobre a saúde e ainda dar a informação à população. A monitorização em rede com uma maior cobertura espacial permitiria um melhor conhecimento das concentrações, fontes e dinâmica dos poluentes atmosféricos. No entanto as redes de monitorização da qualidade do ar com uma elevada densidade espacial e com a utilização de métodos convencionais tornam-se impraticáveis devido aos seus elevados custos de aquisição e manutenção, necessidades de energia e de abrigos de grandes dimensões. Existe portanto, a necessidade de serem encontradas alternativas mais baratas, mais flexíveis, com necessidades de manutenção e de energia reduzidas, requisitos que podem ser alcançados com sensores de menores dimensões e menor custo e com recurso a técnicas de determinação alternativas às utilizadas nos métodos convencionais.

O presente trabalho teve como principais objetivos o estudo do funcionamento de sensores de baixo custo existentes no mercado para determinação de dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ), a seleção e aquisição de um sensor e o estudo da sua fiabilidade. O sensor de  $\text{NO}_2$  selecionado foi um sensor eletroquímico (Alphasense, B4  $\text{NO}_2$ ) e o estudo incidiu fundamentalmente na análise do seu desempenho por comparação com equipamentos que utilizam o método de referência (quimiluminescência), inseridos em estações de monitorização da qualidade do ar e com tubos de difusão (amostragem por reação com a etilenodiamina e determinação por espectrofotometria de ultravioleta).

Foi avaliada a variação do zero ao longo do tempo (zero *drift*), a influência da temperatura e a sensibilidade provocada pelo gás ozono ( $\text{O}_3$ ) na resposta dada pelo analisador eletroquímico, com base nas recomendações descritas nas fichas técnicas do sensor eletroquímico analisado.

Para a avaliação do zero *drift*, o sensor foi exposto a “ar limpo” durante períodos mínimos de 10 horas. A avaliação foi realizada após medições “in situ” que decorreram durante um período aproximado de 6 meses. A influência da temperatura na resposta do sensor foi avaliada, submetendo o sensor a variações de temperatura e mantendo-o exposto a “ar limpo”. Para a avaliação da sensibilidade provocada pelo  $\text{O}_3$  na resposta dada pelo analisador eletroquímico foram realizadas medições de  $\text{NO}_2$  no ar ambiente com o analisador eletroquímico em simultâneo com equipamento que utilizam o método de referência na determinação de  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$ .

Dos resultados obtidos, assinala-se a boa estabilidade do zero conseguida ao longo dos cerca de 6 meses de utilização do sensor, com uma variação máxima de 0,3ppb. No que se refere à influência da temperatura verificou-se que, o algoritmo de cálculo fornecido pelo fornecedor do sensor eletroquímico melhora e ajusta corretamente o sinal do sensor, no entanto, para temperaturas acima dos 30°C, a correção dada pelo algoritmo não é suficiente, registando-se um decaimento do sinal que pode chegar aos 20ppb. A sensibilidade cruzada do sensor ao O<sub>3</sub> verificou-se ser de aproximadamente 60%.

Nas medições realizadas com o analisador eletroquímico, com o método de amostragem por difusão passiva (tubos de difusão) e com o método de referência, foram registados valores de concentrações médias horárias de NO<sub>2</sub> reduzidas em grande parte do período de medição, com valores abaixo do limite de deteção do sensor eletroquímico (<5ppb).

No que se refere à comparação dos resultados obtidos pelo analisador eletroquímico com o método de amostragem por difusão passiva foi obtida uma boa relação, com um rácio de 0,76, o equivalente a uma diferença de concentração de 2,6 µg/m<sup>3</sup> entre os dois métodos.

A comparação com o método de referência demonstrou que o sensor eletroquímico apresenta um bom desempenho na resposta às variações da concentração de NO<sub>2</sub> e na deteção de picos de concentração. Da análise das diferenças de concentrações médias finais conclui-se que os valores obtidos pelo analisador eletroquímico são fiáveis. Para as concentrações médias horárias, registaram-se diferenças superiores a 5 µg/m<sup>3</sup> em cerca de 30% do total de horas de ensaio.

## ABSTRACT

Monitoring air quality is essential to estimate population exposure to air pollution, supporting studies on the effects of air pollutants on health and still provide information to the population. The monitoring network with a larger spatial coverage would allow a better knowledge of the concentration, sources and dynamics of atmospheric pollutants. However, monitoring networks with a high spatial density becomes impossible using only conventional methods because of their acquisition and maintenance costs, high dependence of energy and shelters of big dimension. So it is important to find cheaper and flexible alternatives, with reduce maintenance requirements and energy, requirements that can be achieved with sensors of lower cost and smaller, using alternative techniques to those used by conventional methods.

The main purpose of this thesis was to acquire knowledge about the mode of operation of low-cost sensors existing in market for monitoring NO<sub>2</sub>, the selection and acquisition of a sensor and study the feasibility of the results provided by the sensor. Therefore, was used a electrochemical sensor and the study primarily focused on analysis of the performance comparing by reference method, air quality stations (chemiluminescence) and diffusion tubes (sampling by reaction with ethylenediamine and determination by ultraviolet spectrophotometry) .

The variation of the zero *drift*, as well as the influence of temperature variation and the influence of cross-sensitivity caused by O<sub>3</sub>, was evaluated following the recommendations described in the datasheets of the sensor.

To verify zero *drift*, the sensor has been exposed a "clean air" for a minimum period of 10 hours. The verifications were made after measurements "in situ" obtained during a period of approximately six months. The influence of temperature variation in the sensor response was tested by exposing the sensor to variations in temperature and keeping it exposed a "clean air". To verify the cross-sensitivity caused by O<sub>3</sub> was achieved NO<sub>2</sub> measurements with sensor and simultaneous was made measurements of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> with reference method.

The results achieved registered a good stability of zero *drift* during approximately 6 months, time the sensor was used in this study, with a maximum variation of 0.3ppb. For the influence of the temperature it was verified that the calculation algorithm, provided by Alphasense, improves and adjusts the sensor signal correctly, however, for temperatures above 30 ° C, the adjustment is insufficient and a signal decay is registered, that can reach up to 20ppb. The cross-sensitivity of the sensor towards the O<sub>3</sub> gas was approximately 60%.

About measurements performed with the electrochemical analyser (Alphasense electrochemical sensor, B4 NO<sub>2</sub>) combined with passive method (diffusion tubes) and reference methods, was recorded low values hourly of NO<sub>2</sub> concentrations, at most of the measurement period, below the detection limit of the electrochemical sensor (<5ppb).

Regarding the comparison of the electrochemical analyser (Alphasense electrochemical sensor, B4 NO<sub>2</sub>) results with the passive method (diffusion tubes) was verified a good relation, with a ratio of 0,76, corresponding to a difference in concentration of 2,6 µg/m<sup>3</sup> between both methods.

Comparing the results of the electrochemical analyser obtained by reference methods demonstrated that the sensor has a good performance to variations of the concentrations of NO<sub>2</sub> and can detect peak levels of concentrations. Analysing the final concentrations variations it was concluded that the values obtained by the electrochemical analyser is reliable. However, for average hourly concentrations, differences above 5 µg/m<sup>3</sup>, were registered in 30% of the total hours recording.

## **PALAVRAS CHAVE**

Qualidade do ar

Dióxido de Azoto

Monitorização

Sensores de baixo custo



## KEYWORDS

Air Quality

Nitrogen Dioxide

Monitoring

Low cost sensors



## **AGRADECIMENTOS**

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me permitiram de forma direta ou indireta chegar à concretização deste trabalho.

Em primeiro lugar à minha mulher, ao meu filho e restante família por todo o apoio.

Ao orientador Professor Doutor Paulo Gabriel Fernandes de Pinho e também ao coorientador Professor Doutor Paulo Moisés Almeida da Costa, pelo interesse demonstrado no acompanhamento do trabalho que fui desenvolvendo, por todos os enriquecedores esclarecimentos, sugestões e por toda a disponibilidade prestada ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À entidade patronal, Monitar, e colegas de trabalho não esquecendo o colega Dani.

A todos, muito obrigada!



# ÍNDICE

Resumo .....	III
Abstract .....	V
Palavras chave .....	VII
Keywords.....	IX
Agradecimentos.....	XI
Índice.....	XIII
Lista de Figuras .....	XVII
Lista de Tabelas .....	XIX
1 Motivação, enquadramento, objetivo e organização da Tese.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Enquadramento legal .....	4
1.3 Objetivos.....	7
1.4 Organização da Tese.....	8
2 Sensores de baixo custo.....	9
2.1 Estudos de validação .....	9
2.2 Projetos de aplicação.....	12
2.3 Métodos/princípios de operação .....	14
2.3.1 Sensores eletroquímicos .....	14
2.3.2 Sensores semicondutores.....	15
2.3.3 Comparação entre os sensores eletroquímicos e sensores semicondutores...	16
2.4 Fabricantes/marcas e especificações técnicas de sensores eletroquímicos de NO <sub>2</sub> de baixo custo existentes no mercado .....	17
3 Caso de Estudo .....	21
3.1 Sistema de monitorização – Analisador eletroquímico de NO <sub>2</sub> .....	21

3.1.1	Sensor eletroquímico - Alphasense NO <sub>2</sub> – B4 .....	21
3.1.1.1	Princípio de funcionamento .....	21
3.1.1.2	Desempenho do sensor .....	23
3.1.1.3	Procedimentos de Calibração/verificação recomendados pela Alphasense .....	25
3.1.1.4	Sensibilidade a outros gases.....	26
3.1.1.5	Efeito das condições meteorológicas .....	28
3.1.2	Placa individual do sensor .....	31
3.1.3	Sistema de armazenamento de dados .....	31
3.1.4	Sistema de alimentação .....	32
3.1.5	Montagem do analisador eletroquímico .....	32
3.2	Custo.....	34
3.2.1.1	Considerações gerais – Analisador eletroquímico de NO <sub>2</sub> .....	34
3.3	Metodologias.....	35
3.3.1	Verificação dos zeros de tensão.....	35
3.3.2	Influência da temperatura.....	36
3.3.3	Sensibilidade do sensor ao O <sub>3</sub> .....	36
3.3.4	Cálculo da concentração de NO <sub>2</sub> .....	37
3.3.5	Métodos de amostragem - medições de campo .....	39
3.4	Resultados obtidos.....	46
3.4.1	Verificação dos zeros de tensão.....	46
3.4.2	Influência da temperatura.....	48
3.4.3	Verificação da sensibilidade do sensor ao O <sub>3</sub> .....	50
3.4.4	Comparação dos resultados obtidos pelo analisador eletroquímico com o método por difusão passiva e método de referência .....	53
3.4.4.1	Analisador eletroquímico vs método por difusão passiva (tubos de difusão) - Rua Quinta da Alagoa - Viseu .....	53

3.4.4.2	Analisador eletroquímico vs métodos de referência quimiluminescência...	56
4	Conclusão.....	61
	Referências .....	63



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do sensor eletroquímico, Alphasense NO <sub>2</sub> – B4 (adaptado de: Alphasense, 2013a) .....	23
Figura 2 – Resposta do sensor a ciclos de concentrações de zero e de 20ppb de NO <sub>2</sub> (adaptado de Alphasense, 2013h) .....	24
Figura 3 – Resposta do sensor, com uma resistência de 33Ω, a vários níveis de concentração de NO <sub>2</sub> , na ordem dos ppb (adaptado de Alphasense, 2013h) .....	25
Figura 4 – Dependência da sensibilidade a diferentes temperaturas, a verde a linha de dependência para o sensor Alphasense NO <sub>2</sub> – B4 (adaptado de Alphasense, 2013h) .....	29
Figura 5 – Registo fotográfico dos componentes que compõem o analisador eletroquímico	33
Figura 6 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + difusão passiva na Rua Quinta da Alagoa - Viseu.....	41
Figura 7 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar da Monitar, em Murça.....	42
Figura 8 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar da Monitar, em Bragança .....	43
Figura 9 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar na Av. Fernão Magalhães em Coimbra .....	44
Figura 10 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar no Instituto Geofísico Português em Coimbra.....	45
Figura 11 – Variação dos zeros de tensão para os elétrodos AUX e WE ao longo do tempo .....	47
Figura 12 - Concentração de NO <sub>2</sub> antes e após correção do efeito da temperatura na resposta do analisador eletroquímico, quando exposto a ar limpo, variação da temperatura e da HR .....	49
Figura 13 – Concentrações médias horárias de NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> registadas pelo método de referência e concentrações médias de NO <sub>2</sub> registadas pelo analisador eletroquímico, antes da correção do efeito do O <sub>3</sub> na resposta do sensor NO <sub>2</sub> -B4 .....	50

Figura 14 – Concentrações médias horárias de NO <sub>2</sub> registadas pelo método de referência e pelo analisador eletroquímico, após correção da sensibilidade ao O <sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico .....	51
Figura 15 - Comparação das concentrações médias horárias obtidas pelo analisador eletroquímico com os resultados obtidos pelo método de referência, antes (a laranja) e após (a azul) correção da sensibilidade ao O <sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico...	52
Figura 16 – Valores de concentração de NO <sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico.....	54
Figura 17 - Comparação dos valores de concentração de NO <sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência na Av. Fernão Magalhães .....	57
Figura 18 - Comparação dos valores de concentração de NO <sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência em Murça .....	58
Figura 19 - Comparação dos valores de concentração de NO <sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência em Bragança.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos do NO <sub>2</sub> na saúde humana, no ambiente e no clima, adaptado de (EEA, 2013) .....	4
Tabela 2 – Limiares de concentração para o NO <sub>2</sub> legalmente estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro. ....	6
Tabela 3 – Sensores de baixo custo utilizados em estudos para monitorização NO <sub>2</sub> .....	11
Tabela 4 – Lista dos fabricantes/marcas de sensores eletroquímicos de baixo custo para medição de NO <sub>2</sub> existentes no mercado, informação recolhida em janeiro de 2014 .....	17
Tabela 5 – Sensor de NO <sub>2</sub> – Alphasense (fonte: Alphasense, 2013h) .....	18
Tabela 6 – Sensor de NO <sub>2</sub> – Citytech (fonte: Citytech, 2014).....	18
Tabela 7 – Sensor de NO <sub>2</sub> – Nemoto (fonte: Nemoto, 2014) .....	18
Tabela 8 – Sensor de NO <sub>2</sub> – Nenvitech (fonte: Nenvitech, 2014).....	19
Tabela 9 – Sensor de NO <sub>2</sub> – Sensortech (fonte: Sensortech, 2014).....	19
Tabela 10 – Sensor de NO <sub>2</sub> – Euro-Gas (fonte: Euro-Gas, 2014) .....	19
Tabela 11 – Sensibilidade cruzada do sensor de NO <sub>2</sub> – B4 a outros gases (fonte: Alphasense, 2013h).....	26
Tabela 12 – Fator n para correção da corrente do zero para os elétrodos WE e AUX em função da temperatura (fonte: Alphasense, 2014) .....	30
Tabela 13 – Exemplo do método de correção de temperatura.....	30
Tabela 14 – Especificações técnicas do datalogger utilizado no caso de estudo (fonte: Onset Computer Corporation, 2014) .....	31
Tabela 15 – Período de amostragem das medições de campo realizadas com o analisador eletroquímico em simultâneo com o método por difusão passiva e com o método de referência.....	40
Tabela 16 – Valores dos zeros de tensão, médias e desvio padrão.....	47
Tabela 17 – Temperatura e humidade relativa do ar medidas nos ensaios de verificação dos zeros de tensão .....	47
Tabela 18 - Concentração de NO <sub>2</sub> e desvios padrão obtidos, antes e após correção do efeito da temperatura na resposta do analisador eletroquímico, quando exposto a ar limpo .....	49

Tabela 19 – Concentrações de NO <sub>2</sub> registadas pelo método de referência e concentrações de NO <sub>2</sub> , coeficientes de correlação e desvios padrão obtidos, antes e após correção da sensibilidade ao O <sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico .....	52
Tabela 20 – Médias, máximos e mínimos da concentração de O <sub>3</sub> , registadas pela estação de fundo de Fornelo do Monte, e temperatura e humidade relativa do ar registadas pelo analisador eletroquímico, durante a realização do ensaio.....	54
Tabela 21 – Rácio e concentrações médias de NO <sub>2</sub> registadas pelo analisador eletroquímico e pelo método por difusão passiva.....	55
Tabela 22 – Médias, máximos e mínimos da concentração de O <sub>3</sub> , registadas pelas estações de fundo (Douro Norte e Instituto Geofísico Português), e temperatura e humidade relativa registadas pelo analisador eletroquímico, durante a realização do ensaio.....	57
Tabela 23 – Rácio e concentrações médias diárias de NO <sub>2</sub> obtidas pelo analisador eletroquímico e pelo método de referência .....	59

## 1 MOTIVAÇÃO, ENQUADRAMENTO, OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

### 1.1 MOTIVAÇÃO

A poluição do ar tem-se revelado um grave problema, principalmente nos centros urbanos onde o tráfego automóvel em conjunto com as indústrias constituem as principais fontes poluidoras. As emissões de poluentes para a atmosfera têm provocado desequilíbrios nos ecossistemas, originando processos de eutrofização e acidificação de águas e solos, e contribuem significativamente para as alterações climáticas verificadas nos últimos anos. A maior preocupação centra-se, no entanto, no seu efeito na saúde humana, que se traduz no aparecimento ou agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares, particularmente em populações sensíveis tais como as crianças, idosos e indivíduos com problemas respiratórios (ex. Patz, Engelberg, & Last, 2000, WHO, 2011).

Os seus efeitos na saúde humana são uma preocupação que há muito veem a ser objeto de estudo. Numa primeira fase, o estudo dos seus efeitos incidiu na associação entre os efeitos observados no sistema respiratório e a exposição a poluentes atmosféricos. Posteriormente, após verificação que a exposição poderia acarretar consequências adversas para a saúde humana, os estudos incidiram nos efeitos da exposição contínua da população à poluição atmosférica (ex. APA, 2010).

É importante reduzir a exposição da população à poluição do ar, de modo a minimizar os impactos na saúde pública. A gestão da qualidade do ar tem-se centrado sobre as emissões através do controlo da poluição, sendo assim ignoradas as intervenções que podem separar as pessoas da poluição e que reduziriam a exposição independentemente do controlo de emissões e mitigariam os impactos sobre a saúde (Giles et al., 2011).

A monitorização da qualidade do ar é normalmente motivada pela necessidade de se determinar um padrão ou verificar o cumprimento da legislação, deixando de lado o objetivo principal que passa por fornecer a informação necessária para estimar a exposição da população à poluição do ar, os efeitos sobre a saúde da população e ainda disponibilizar a informação à população, pois todos têm o direito de ser informados sobre a qualidade do ar que respiram (WHO, 1999).

A qualidade do ar pode ser avaliada através da monitorização contínua com recurso a estações fixas e estações móveis, por modelação através dos inventários das emissões dos diferentes poluentes ou através de outras metodologias que proporcionem a informação necessária a uma adequada avaliação (ex. DGA & MAOT, 2001).

## CAPÍTULO 1

### MOTIVAÇÃO, ENQUADRAMENTO, OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

---

O processo mais utilizado para monitorizar a qualidade do ar são as estações fixas de monitorização equipadas com equipamentos para determinação dos poluentes atmosféricos pelos métodos de referência (ex. EEA, 2013a), os quais se encontram definidos na Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio de 2008. A Europa possui uma rede de estações de monitorização que transmitem dados sobre uma vasta gama de poluentes atmosféricos, na sua maioria localizadas em zonas fortemente industrializadas, nas proximidades de ruas movimentadas em zonas urbanas, em parques públicos ou em zonas rurais de fundo, as quais medem os níveis de concentração dos principais poluentes atmosféricos, informação que se encontra disponibilizada à população com um desfasamento de poucos minutos (AEA, 2013).

As redes de monitorização de estações fixas estão no entanto escassamente localizadas e não fornecem informações à escala local. O principal factor para o reduzido número de estações de monitorização fixas é o custo elevado das mesmas, que pode variar entre 60 000€ e 100 000€, em função dos poluentes a monitorizar. Soma-se ainda ao valor anterior os recursos adicionais necessários para a sua manutenção e calibração. Assim, como consequência dos elevados custos de uma estação fixa, uma rede de monitorização com representatividade local seria impraticável (Giles et al., 2011).

De forma a melhorar a capacidade de monitorização da qualidade do ar tanto para fins científicos como legislativos existe a necessidade de complementar as metodologias existentes com alternativas flexíveis e acessíveis, e assim a ser possível identificar a fonte de poluição, melhorar a compreensão dos impactos sobre a saúde, disponibilizar informação à população e consequentemente protegê-la. (ex. Mead et al., 2013).

Para além dos métodos de referência existem outros métodos para monitorização da qualidade do ar, tais como, amostradores por difusão passiva ou ativa que apesar de apresentarem custos reduzidos, serem de simples utilização e independentes de energia eléctrica, apresentam como maior desvantagem o fornecimento apenas de resultados médios semanais ou mensais, da necessidade da análise laboratorial e da necessidade de vários dias para conhecimento dos resultados (WHO, 1999).

O surgimento de novos métodos de monitorização de menor custo do que os métodos de referência permitirá uma nova estratégia para a monitorização do ar, próxima da população e em tempo real. Possibilitará também a deteção rápida de situações críticas, fundamental para alertar a população com maior rapidez e assim tomar medidas rápidas de prevenção de modo a minimizar os efeitos na saúde da população exposta (Rada et al., 2012). Uma das principais vantagens dos métodos de monitorização de menor custo é a possibilidade de serem usados numa rede que cobre uma grande área espacial e que

elimina a necessidade de interpolação de valores medidos em pontos fixos (Aleixandre & Gerboles, 2012).

Devido ao baixo custo e ao potencial de virem a fornecer dados fiáveis, o interesse na utilização de sensores de baixo custo (também designados por sensores *low cost*) tem vindo a aumentar, principalmente para monitorização de vias de tráfego e em áreas urbanas (Vaughn et al., 2010). Deste modo, a comunidade científica, conjuntamente com os fabricantes têm juntado esforços para desenvolvimento da melhoria deste tipo de sensores ao nível da fiabilidade dos dados medidos, da diminuição do seu tamanho e dos seus custos. (ex. Vaughn et al, 2010; Carotta et al., 2001; De Vito et al, 2008; Kamionka, Breuil, & Pijolat, 2006 e Tsujita et al, 2005). Estes sensores de baixo custo permitirão às organizações governamentais, não-governamentais e mesmo a indivíduos, monitorizar e verificar as condições da qualidade do ar em tempo real (ex. Vaughn et al, 2010).

Segundo Rada et al. (2012), a melhor estratégia para monitorização da qualidade do ar passa por combinar as diferentes tecnologias existentes, por exemplo, redes de sensores de baixo custo com redes de monitorização tradicionais e que trará as seguintes mais valias:

- Alcançar maior precisão espacial;
- Melhorar a localização de concentrações de poluentes críticos;
- Reduzir os custos melhorando a resolução espacial dos dados e a sua qualidade;
- Permitir a criação de um sistema de alerta em tempo real para os poluentes perigosos.

Assim, torna-se importante aprofundar conhecimentos e fundamentar a aplicabilidade dos sensores de baixo custo como alternativa ou complemento das tecnologias de monitorização da qualidade do ar existentes, que permita impulsionar uma maior cobertura a nível espacial e em micro escala.

A importância de monitorização do dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) no ar ambiente deve-se ao facto de este ser um dos poluentes atmosféricos que requer maior preocupação devido aos efeitos nefastos provocados na saúde humana e no ambiente (ex. EEA, 2013). Na Tabela 1 é apresentado um resumo dos efeitos ao nível da saúde humana, no ambiente e nas alterações climáticas resultantes da exposição a este poluente.

Outro fator prende-se com o aumento das emissões deste poluente a partir de fontes antropogénicas, nomeadamente a queima de combustíveis no sector do transporte rodoviário e doméstico e no sector da produção de energia (AEA, 2013). A queima de combustíveis fósseis faz com que o azoto atmosférico ( $\text{N}_2$ ) a elevadas temperaturas se transforme inicialmente em monóxido de azoto (NO) e depois, na sua maioria em  $\text{NO}_2$ ,

## CAPÍTULO 1

### MOTIVAÇÃO, ENQUADRAMENTO, OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

---

sendo este um dos principais percussores para a formação de ozono ( $O_3$ ) troposférico (Atkinson, 2000).

Segundo o estudo realizado pela Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2010), na EU, as indústrias de combustão (que incluem as centrais termoelétricas, refinarias e a indústria) em conjunto com o tráfego rodoviário foram responsáveis por cerca de metade a dois terços do total emissões de  $NO_2$ .

Tabela 1 – Efeitos do  $NO_2$  na saúde humana, no ambiente e no clima, adaptado de (EEA, 2013)

POLUENTE	EFEITOS NA SAÚDE	EFEITOS NO AMBIENTE	EFEITOS NO CLIMA
$NO_2$	O $NO_2$ pode afetar o fígado, pulmões, baço e sangue. Pode provocar doenças pulmonares que provocam dificuldades respiratórias e aumento da suscetibilidade à infeção respiratória.	Contribui para a acidificação e eutrofização do solo e da água, levando a mudanças na diversidade de espécies. Atua como um precursor de Ozono ( $O_3$ ) e Partículas, com efeitos ambientais associados. Pode ainda provocar danos em edifícios.	Contribui para a formação de $O_3$ e Partículas, com efeitos climáticos associados.

## 1.2 ENQUADRAMENTO LEGAL

No presente capítulo é efetuado o enquadramento legal relativo à monitorização da qualidade do ar, bem como os limiares de concentração legalmente estabelecidos para evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos da poluição do ar na saúde humana e meio ambiente.

Até ao ano de 2005, a ação da União europeia (UE), ao nível da qualidade do ar, incidiu fundamentalmente na criação de normas de qualidade mínima do ar ambiente, na prevenção da ocorrência de chuvas ácidas e no controlo do ozono troposférico (COM, 2005).

Com a aprovação da Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio foi decidida uma estratégia para evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos da poluição do ar na saúde humana e meio ambiente.

Esta Directiva estabelece um intercâmbio recíproco de informações e de dados provenientes das redes e estações individuais e a definição de um programa de avaliação

da qualidade do ar nos territórios dos Estados-Membros, que inclui três principais componentes: a monitorização da qualidade do ar, a inventariação de emissões e a modelação atmosférica. Esta Diretiva considera ainda, a fim de proteger a saúde humana e o ambiente na sua globalidade e de definir estratégias para a gestão do ar, entre outros, os seguintes pontos:

- É importante normalizar as técnicas de medição e definir critérios relativos ao número e local das estações de monitorização utilizadas para avaliar a qualidade do ar ambiente. Outras técnicas, para além da medição, podem ser utilizadas para avaliar a qualidade do ar ambiente, sendo assim necessário definir os critérios para a utilização e precisão das mesmas;
- A necessidade de adaptar os procedimentos de fornecimento de dados, avaliação e comunicação da qualidade do ar, a fim de permitir que os meios eletrónicos e internet sejam utilizados como principais ferramentas para tornar a informação disponível;
- Prever a possibilidade de adaptação dos critérios e técnicas utilizadas para a avaliação da qualidade do ar ambiente ao progresso científico e técnico e adaptando-o à informação a ser disponibilizada.

Através das considerações anteriores verifica-se uma abertura à possibilidade de utilização de métodos baseados na utilização de sensores de baixo custo na monitorização de qualidade do ar.

A nível nacional o Decreto-lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro representa a transposição da Directiva 2008/50/CE e da Directiva 2004/107/CE, encontram-se aqui estabelecidos os procedimentos de informação e alerta no âmbito da qualidade do ar, os valores aplicáveis e limiares, bem como os métodos e critérios de avaliação das respetivas concentrações e normas sobre informação do público. Salienta-se que este Decreto-Lei dá ênfase à relação entre a qualidade do ar ambiente e os efeitos na saúde humana, revelando uma estratégia na salvaguarda do ambiente, visando o bem-estar e a saúde da população portuguesa.

Na Tabela 2 encontram-se resumidos os limiares de concentração do parâmetro NO<sub>2</sub> legalmente estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro para a gestão da qualidade do ar ambiente.

## CAPÍTULO 1

### MOTIVAÇÃO, ENQUADRAMENTO, OBJETIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

Tabela 2 – Limiares de concentração para o NO<sub>2</sub> legalmente estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro.

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO	PERÍODO CONSIDERADO	VL <sup>(1)</sup> (µg.m <sup>-3</sup> )
NO <sub>2</sub>	Valor limite horário para proteção da saúde humana	1 Hora	200 Não exceder mais de 18 vezes por ano civil
	Valor limite anual para proteção da saúde humana	Ano civil	40
	Limiar de alerta	Base horária (medido em 3 horas consecutivas)	400

(1) Valor Limite.

No Anexo VII, ponto A-2, do Decreto-lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro é mencionado o método de referência para a monitorização em contínuo do NO<sub>2</sub>, o qual remete para o método descrito na norma EN 14211:2005, atualizada pela EN 14211:2012.

A EN 14211:2012 especifica o método de medição contínua para a determinação das concentrações de NO<sub>2</sub> e NO presente no ar ambiente, com base no princípio da quimiluminescência. Esta norma descreve as características de desempenho e define os critérios mínimos necessários para selecionar um analisador de quimiluminescência apropriado através de ensaios de homologação. Define ainda a avaliação da adequação de um analisador para uso em local fixo específico, de modo a atender os requisitos de qualidade dos dados conforme especificado no anexo I da Directiva 2008/50/CE (objetivos de qualidade dos dados) e necessidades durante a amostragem, calibração e qualidade garantia para o uso.

### 1.3 OBJETIVOS

Com o presente trabalho de investigação pretendeu-se:

- Adquirir conhecimentos do modo de funcionamento dos sensores de baixo custo disponíveis no mercado para a determinação do NO<sub>2</sub> no ar ambiente;
- Estudar a aplicabilidade de sensores de baixo custo disponíveis no mercado para monitorização de NO<sub>2</sub> no ar ambiente e a fiabilidade dos valores fornecidos.

De forma a atingir os objetivos propostos adotou-se a seguinte metodologia:

1. Recolha bibliográfica e levantamento de informação disponível relativamente a trabalhos de investigação e projetos sobre sensores de baixo custo para a determinação do NO<sub>2</sub> no ar ambiente;
2. Contacto a fornecedores ou marcas de sensores de baixo custo, análise dos mesmos e seleção do equipamento mais adequado para o estudo pretendido, tendo em consideração o preço e as especificações técnicas do equipamento;
3. Na fase de carácter prático, o estudo incidiu no desenvolvimento de um analisador eletroquímico com recurso a sensores de baixo custo para monitorização de NO<sub>2</sub> no ar ambiente e na realização de ensaios por forma a avaliar o desempenho do analisador eletroquímico desenvolvido.

#### 1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A presente Tese é constituída por 4 capítulos, nomeadamente uma abordagem genérica da problemática dos poluentes atmosféricos, das metodologias de monitorização existentes, de estudos realizados sobre sensores de baixo custo para a determinação do NO<sub>2</sub> no ar ambiente e do caso de estudo.

Deste modo, no Capítulo 1 é feita uma introdução à realização deste trabalho onde é mencionada a motivação, os objetivos e o enquadramento legal e normas em vigor. No Capítulo 2 faz-se uma abordagem aos estudos e projetos realizados com sensores de baixo custo, o tipo de sensores existentes no mercado e os métodos/princípios utilizados no âmbito da sua aplicabilidade. No Capítulo 3 é apresentado o caso de estudo onde se efetua a caracterização do analisador eletroquímico de NO<sub>2</sub> utilizado, seguidamente faz-se a abordagem das metodologias e procedimentos de trabalho e os resultados obtidos. Neste capítulo é ainda efetuada a análise e discussão dos resultados. O relatório termina com o Capítulo 4 no qual se expõe a conclusão global de todo o estudo e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 SENSORES DE BAIXO CUSTO

No presente capítulo é feita a abordagem a alguns estudos realizados com sensores de baixo custo para a determinação de poluentes atmosféricos, dando especial destaque aos estudos realizados para determinação de NO<sub>2</sub> no ar ambiente. São igualmente abordados alguns projetos de redes de sensores de baixo custo que têm vindo a ser desenvolvidos, os métodos e princípios de operação dos sensores de baixo custo mais utilizados para determinação de NO<sub>2</sub> e ainda uma abordagem das principais marcas e fabricantes de sensores eletroquímicos existentes no mercado.

### 2.1 ESTUDOS DE VALIDAÇÃO

Desde a década passada que os sensores de baixo custo têm vindo a ser alvo de estudos com o propósito de perceber se estes podem ser uma alternativa ou complemento aos métodos de referência (métodos definidos na Directiva 2008/50/CE) utilizados nas estações de monitorização fixas tradicionais (Carotta *et al.*, 2001, De Vito *et al.*, 2008, Kamionka, Breuil, & Pijolat, 2006 e Tsujita *et al.*, 2005). No entanto, aquando da realização destes estudos os sensores de baixo custo ainda não estavam desenvolvidos com sensibilidade suficiente para medições de concentrações na gama das partes por bilião (ppb) tendo sido verificado que não eram uma alternativa aos métodos de referência. Os estudos referem também a importância da calibração frequente dos sensores, a fim de reduzir o erro de medição e a necessidade de um controlo cuidadoso do processo de fabrico do sensor para assegurar uma boa reprodutibilidade.

Estudos mais recentes demonstraram que a tecnologia utilizada em sensores de baixo custo (nomeadamente os sensores eletroquímicos) evoluiu e que estes passaram a ter sensibilidade para medir concentrações na ordem dos ppb.

Com o objetivo de avaliar “*in situ*” a aplicabilidade dos sensores de baixo custo, para monitorização de NO<sub>2</sub> no ar ambiente, Vaughn *et al.* (2010) utilizaram diversos sensores de baixo custo existentes no mercado, avaliando o seu desempenho para concentrações na gama dos ppb. Neste estudo verificaram existir muitos fatores que afetam o desempenho dos sensores, nomeadamente a temperatura, humidade relativa, contaminação cruzada de gases, interferências elétricas, entre outros.

Rada *et al.* (2012) analisaram a viabilidade da utilização de sensores eletroquímicos de NO<sub>2</sub> para deteção de picos de poluição e concluíram que os sensores são precisos na deteção e medição destes picos.

Zappi et al. (2012), no âmbito do projeto “CitiSense”, estudaram a viabilidade da utilização dos sensores de baixo custo acoplados a meios móveis (transportados por peões ou velocípedes) e em situações estacionárias e conectados com sistemas de armazenamento e transmissão dos dados. Os sensores testados demonstraram sensibilidade suficiente para medir NO<sub>2</sub> a baixas concentrações, na ordem dos 10ppb.

Aleixandre & Gerboles (2012) realizaram um estudo com diferentes sensores existentes no mercado, semicondutores e eletroquímicos, e compararam o seu desempenho com o dos métodos de referência definidos na Directiva 2008/50/CE. Relativamente aos sensores semicondutores para determinação de NO<sub>2</sub> estudados concluíram que estes têm uma boa sensibilidade, mas possuem problemas de reprodutibilidade e estabilidade tornando-os pouco fiáveis na maioria das aplicações. Relativamente aos os sensores electroquímicos para determinação de NO<sub>2</sub> estudados verificaram que estes apresentaram melhores características de estabilidade do que os sensores semicondutores e demonstraram sensibilidade para medir baixas concentrações de NO<sub>2</sub>. No entanto verificaram que poucos dos sensores electroquímicos testados apresentaram sensibilidade na gama dos 10 a 15ppb e que estes sensores têm uma elevada sensibilidade cruzada ao gás O<sub>3</sub>.

Mead et al. (2013) avaliaram o desempenho de sensores de baixo custo na medição de concentrações reduzidas para alguns poluentes entre os quais o NO<sub>2</sub>. Demonstraram que os sensores eletroquímicos podem fornecer dados fiáveis de concentrações reduzidas, com baixo nível de ruído e elevada linearidade, tornando-os adequados para medições de qualidade do ar urbano. Demonstraram ainda que as redes de sensores de baixo custo podem ser viáveis para monitorização de diversos poluentes atmosféricos e que podem ser utilizados como complemento de outras metodologias de medição.

Suriano et al. (2014) desenvolveram um módulo portátil, para monitorização de poluentes atmosféricos, nomeadamente CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, constituído por sensores eletroquímicos de baixo custo, sistemas de comunicação e armazenamento de dados (placas de sensores, Raspberry PI, concentradores USB), sistemas de alimentação e sensores de humidade relativa e temperatura. No que diz respeito ao NO<sub>2</sub>, foi comparada a resposta do sensor eletroquímico com os valores obtidos em estações da qualidade do ar fixas equipadas com analisadores que utilizam o método de referência quimiluminescência tendo obtido resultados positivos em termos de erro médio e máximo. Verificaram também a existência de uma interferência cruzada ao O<sub>3</sub> no sensor eletroquímico de 38%.

No âmbito de projetos europeus, nomeadamente Citi-Sense e Citi-Sense-MOB (<http://www.citi-sense-mob.eu/>), Castell et al. (2014) avaliaram o desempenho de sensores eletroquímicos de baixo custo para monitorização de alguns poluentes, com concentrações

na ordem dos ppb, em condições controladas (em laboratório) e em ambiente urbano. Compararam os valores obtidos pelos sensores com os valores obtidos pelo método de referência. Para o NO<sub>2</sub>, nas medições realizadas em laboratório, a temperatura e umidade relativa constantes, foram obtidos resultados com uma boa linearidade e com coeficientes de correlação de Pearson (R) de 0,7. Para os resultados de campo obtiveram-se correlações mais baixas (R=0,57). Os autores referem que o desempenho negativo do sensor nas medições de campo ter-se-á devido à influência da temperatura, da umidade relativa e dos outros poluentes na resposta do sensor e que não estão corretamente consideradas no algoritmo de cálculo da concentração do NO<sub>2</sub>.

Na Tabela 3 são apresentados os sensores de baixo custo (tipo de sensor, marca e modelo) utilizados pelos autores acima mencionados. Refira-se que alguns autores não descreveram nos seus artigos os sensores utilizados.

Tabela 3 – Sensores de baixo custo utilizados em estudos para monitorização NO<sub>2</sub>

ESTUDO	SENSORES DE BAIXO CUSTO		
	TIPO	MARCA	MODELO
Vaughn et al. (2010)	Eletroquímico	Citytech	SensoriC NO <sub>2</sub> 3E 50
	Semicondutores (Metal - Óxido)	e2v	MiCS 4514
Zappi et al. (2012)	Eletroquímico	Não definido	Não definido
Aleixandre & Gerboles (2012)	Eletroquímico	Citytech	SensoriC NO <sub>2</sub> 3E 50
	Eletroquímico	Alphasense	NO <sub>2</sub> -B1
	Semicondutores (Metal - Óxido)	e2v	MiCS 4514
	Semicondutores (Metal - Óxido)	Figaro	TGS2201
Mead et al. (2013)	Eletroquímico	Alphasense	NO <sub>2</sub> -A1
Suriano et al. (2014)	Eletroquímico	Alphasense	NO <sub>2</sub> – B4
Castell, Dauge, & Schneider, (2014)	Eletroquímico	Não definido	Não definido

Verifica-se que a monitorização de NO<sub>2</sub> no ar ambiente, com recurso a sensores de baixo custo, tem vindo a ser alvo de estudo nos últimos anos, sendo que os sensores eletroquímicos são os mais utilizados e que possuem melhores resultados.

Na generalidade dos estudos é mencionada a importância de continuar a investigar a viabilidade dos sensores e a fiabilidade dos resultados obtidos, bem como os aspetos que afetam o desempenho dos sensores, nomeadamente a influência da temperatura e da sensibilidade cruzada a outros gases (Vaughn et al., 2010, Mead et al., 2013, Aleixandre & Gerboles, 2012).

Importa referir a existência de outros estudos com sensores de baixo custo, para os quais, os investigadores obtiveram resultados positivos, apesar de, não terem utilizado sensores para medição de NO<sub>2</sub>. O estudo realizado por Ikram et al. (2012) consistiu na verificação da fiabilidade do uso de sensores eletroquímicos de baixo custo para medição de poluentes do ar em ambientes urbanos assim como metodologias para calibração dos sensores. Concluíram que, a utilização de sensores de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar poderá ser uma tecnologia rentável e energeticamente eficiente e que estes possuem a capacidade para serem implantados em grande número e assim superarem as limitações das estações de monitorização fixas convencionais. Hasenfraz et al. (2012) demonstraram a viabilidade de um protótipo de um sensor de baixo custo para medição de O<sub>3</sub> obtendo valores de elevada precisão.

## 2.2 PROJETOS DE APLICAÇÃO

Encontram-se a decorrer, ou decorreram recentemente, vários projetos de investigação/aplicação que utilizam sensores de baixo custo para monitorização de qualidade do ar. O projeto “RESCATAME” (<http://www.rescatame.eu/>), o projeto “myairbase” (<http://www.myairbase.com/>), o projeto “Citi-Sense” (<http://www.citi-sense.eu/>) e a ação “EuNetAir” (<http://www.eunetair.it>), são exemplos de projetos e ações nesse âmbito.

O projeto RESCATAME, ocorrido na cidade de Salamanca, teve como princípio o desenvolvimento de uma ferramenta sustentável para gestão do tráfego urbano utilizando modelos de previsão e uma rede de sensores de baixo custo para monitorização de qualidade do ar, e assim servir de apoio às autoridades locais no cumprimento das medidas legislativas ao nível da qualidade do ar e reduzir os níveis de poluição (principalmente relacionados a emissões do tráfego rodoviário). Este projeto foi galardoado como o melhor projeto LIFE ambiente, em 2013 (RESCATAME, 2013).

Os autores do projeto “myairbase” utilizaram uma rede sensores de baixo custo de monitorização da qualidade do ar, incluindo NO<sub>2</sub>, nomeadamente sensores semicondutores compactos de baixo consumo e de elevada sensibilidade (5ppb). Estes desenvolveram uma plataforma (<http://elm.perkinelmer.com>) e aplicações para smartphones que fornecem informação em tempo real ao público sobre a qualidade do ar em vários locais (AirBase, 2014a).

O projeto “Citi-Sense” (Citi-Sense, 2012) teve início em outubro de 2012, com o principal objetivo de envolver os cidadãos na recolha de dados sobre a qualidade do ar, usando dispositivos portáteis e na comunicação dos dados através de aplicações de telemóveis ou outros dispositivos. Neste projeto, para determinação de NO<sub>2</sub> no ar ambiente, foram utilizados sensores eletroquímicos da marca Alphasense, entidade parceira do projeto.

A “EuNetAir” é uma ação desenvolvida com objetivo de formar uma plataforma de partilha de conhecimento científico e tecnológico, à escala europeia, das novas tecnologias de sensores utilizadas para monitorização da qualidade do ar, incluindo sistemas de sensores portáteis, sem fios, enquadrada no conceito de desenvolvimento sustentável nas cidades inteligentes, controlo de poluição do ar ambiente e de promover os sensores químicos de baixo custo (EuNetAir, 2014).

Refira-se ainda que os sensores de baixo custo estão em consonância com o conceito de cidade inteligente, “SMART CITIES” (<http://www.smart-cities.eu/>), que passa pela utilização de tecnologias de informação e comunicação para promover o crescimento económico, a sustentabilidade ambiental e a inclusão social e cultural, contribuindo para a melhoria da qualidade de vida dos cidadãos.

Em Portugal, também o conceito de Smart Cities tem vindo a ser implementado, nomeadamente através do RENER Living Lab que é a Rede Portuguesa de Cidades Inteligentes, gerido pela INTELI e integrado por 40 municípios nacionais. (INTELI, 2014).

## **2.3 MÉTODOS/PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO**

Os sensores de baixo custo para monitorização de qualidade do ar baseiam-se fundamentalmente em quatro métodos de operação distintos: sensores eletroquímicos; semicondutores (Metal - Óxido); de absorção de radiação de infravermelhos e sensores por fotoionização. No entanto, para monitorização de NO<sub>2</sub>, os sensores eletroquímicos e os semicondutores são os mais utilizados (Aleixandre & Gerboles, 2012). Deste modo, apresenta-se a seguir o princípio de operação para estes dois tipos de sensor.

### **2.3.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Os sensores eletroquímicos são constituídos por células contendo um electrólito e electrodos e baseiam-se na determinação da corrente eléctrica gerada pelas reacções de oxidação ou redução de um determinado gás para medição da sua concentração (Vaughn et al., 2010; Ikram et al., 2012).

Normalmente, o sensor é revestido com um catalisador seleccionado para proporcionar uma área de superfície elevada e otimizada, de modo a promover a reacção com o gás que se pretende medir. Nestes sensores o gás entra em contacto por difusão. A carga gerada pela reacção à superfície do eléctrodo que entra em contacto com o gás, que se pretende determinar, é equilibrada com a reacção que ocorre em simultâneo noutro eléctrodo, formando assim um par de reacções químicas de oxidação/redução (uma espécie é reduzida e outra oxidada, ou seja, na prática dá-se uma transferência de electrões) (Mead et al., 2013).

Os sensores eletroquímicos são compactos e apresentam como principais vantagens a exigência de pouca energia, boa linearidade, repetibilidade e precisão, e podem ter um tempo de vida útil de cerca de 2 anos (Mead et al., 2013). Em contrapartida, são sensíveis a alterações de temperatura e humidade e possuem sensibilidade a outros gases que não o gás alvo (ex. Delphian, 2012, Aleixandre & Gerboles, 2012, Mead et al., 2013).

### 2.3.2 SENSORES SEMICONDUTORES

Sensores semicondutores, ou também designados por sensores resistivos, são constituídos por óxidos metálicos.

A determinação do gás alvo efetua-se através da alteração da resistividade ou condutividade do óxido metálico quando exposto aos diferentes gases existentes no ar ambiente. O óxido de estanho é o óxido de metal mais utilizado pois reage com um grande número de gases e possui grande variação na sua resistividade. Estes sensores necessitam de temperaturas elevadas para aumentarem a taxa de reação implicando a necessidade de incorporar uma fonte de aquecimento no sensor (Aleixandre & Gerboles, 2012).

O princípio de funcionamento destes sensores consiste em reações que ocorrem num eléctrodo à temperatura desejável para a determinação do gás alvo. A condutividade destes sensores elétricos semicondutores é afetada pelos gases atmosféricos a uma temperatura entre 150 °C e 900 °C. Os gases são absorvidos e adsorvidos, o que afeta a condutância/resistividade dos óxidos metálicos. A seletividade do sensor pode teoricamente, ser "afinada" ao longo de uma ampla gama, dependendo da estrutura e morfologia do sensor, dos contaminantes, das geometrias de contacto, do modo de funcionamento, entre outros. No entanto, isto faz com que seja difícil compreender os sinais dos sensores em aplicações no campo (Vaughn et al., 2010).

Este tipo de sensores apresenta uma sensibilidade transversal, reagindo praticamente a qualquer gás, existindo assim dificuldade em definir condições de operação que permitam a determinação da concentração do gás que se pretende sem ser afetado pela presença de outros gases existentes no mesmo meio. Também a estabilidade da resposta do sensor é um problema pois estes sofrem uma grande alteração na resposta ao longo do tempo (Aleixandre & Gerboles, 2012).

#### 2.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS SENSORES ELETROQUÍMICOS E SENSORES SEMICONDUTORES

Da comparação dos dois tipos de métodos de operação, verifica-se que os sensores semicondutores requerem um consumo de energia muito superior ao dos sensores eletroquímicos, uma vez que, os sensores semicondutores requerem aquecimento para aumentar a taxa de reação no óxido metálico (Zappi et al., 2012). O elevado consumo de energia dos sensores semicondutores torna-os pouco autónomos.

Além disso, a variação da resistividade dos sensores semicondutores de uma forma não linear e é fortemente afetada pela temperatura e humidade. Ao contrário os sensores eletroquímicos são dispositivos passivos que geram corrente proporcional à concentração do poluente (Zappi et al., 2012).

Ambos são afetados pelas variações de temperatura e humidade no ar ambiente (Aleixandre & Gerboles, 2012).

Desta análise poder-se-á deduzir que os sensores eletroquímicos são mais viáveis e os que podem apresentar resultados mais fiáveis. Assim, no presente estudo, a procura de marcas e fabricantes de sensores de baixo custo incidiu em sensores eletroquímicos.

## 2.4 FABRICANTES/MARCAS E ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DE SENSORES ELETROQUÍMICOS DE NO<sub>2</sub> DE BAIXO CUSTO EXISTENTES NO MERCADO

Da análise bibliográfica (ver item 2.1) e pesquisa de fabricantes e marcas existentes no mercado, verificou-se que não existe uma elevada diversidade de sensores de baixo custo (eletroquímicos) para medição de NO<sub>2</sub>, sendo ainda, em número inferior os que conseguem dar respostas na ordem dos ppb. Na Tabela 4 são apresentados os principais fabricantes/marcas encontrados no mercado de sensores eletroquímicos de baixo custo para medição de NO<sub>2</sub>.

Tabela 4 – Lista dos fabricantes/marcas de sensores eletroquímicos de baixo custo para medição de NO<sub>2</sub> existentes no mercado, informação recolhida em janeiro de 2014

FABRICANTE / MARCA	REFERÊNCIA	ENDEREÇO ELETRÓNICO (FICHA TÉCNICA)
<b>Alfasense</b>	NO <sub>2</sub> -B4 – 4 Electrode	<a href="http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/11/NO2B4.pdf">http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/11/NO2B4.pdf</a>
<b>Citytech</b>	Sensoric - NO <sub>2</sub> 3E 50	<a href="http://www.citytech.com/PDF-Datasheets/no23e50.pdf">http://www.citytech.com/PDF-Datasheets/no23e50.pdf</a>
<b>Nemoto</b>	NE4-NO <sub>2</sub>	<a href="http://www.nemoto.eu/ne4-no2.pdf">http://www.nemoto.eu/ne4-no2.pdf</a>
<b>Nenvitech</b>	NT-NO <sub>2</sub> -PL30	<a href="http://www.nenvitech.com/wp-content/uploads/2013/05/DS2963-rev.2-NT-NO2-PL30.pdf">http://www.nenvitech.com/wp-content/uploads/2013/05/DS2963-rev.2-NT-NO2-PL30.pdf</a>
<b>Sensortech</b>	EC4-20-NO <sub>2</sub>	<a href="http://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2014/07/EC4-20-NO21.pdf">http://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2014/07/EC4-20-NO21.pdf</a>
<b>Euro-Gas</b>	NO <sub>2</sub> SS7	<a href="http://euro-gasman.com/media/wysiwyg/Gas_Sensors/August_2013/NO2_SS7_20PPM.pdf">http://euro-gasman.com/media/wysiwyg/Gas_Sensors/August_2013/NO2_SS7_20PPM.pdf</a>

Da Tabela 5 à Tabela 10 são resumidas as principais especificações técnicas dos sensores eletroquímicos de baixo custo identificados na Tabela 4 e o preço de cada sensor, quando disponibilizado pela marca. Importa referir que apenas são apresentados os preços dos sensores e não de todo o sistema necessário para a obtenção de dados (por exemplo: sensor, sistema de receção do sinal, sistema de armazenamento ou envio do sinal fornecido pelo sensor, sistema de fornecimento de energia e “caixa” portátil para colocar todos os componentes).

## CAPÍTULO 2

### SENSORES DE BAIXO CUSTO

---

Tabela 5 – Sensor de NO<sub>2</sub> – Alphasense (fonte: Alphasense, 2013h)

---

**Marca:** Alphasense, B4 NO<sub>2</sub> Sensor

**Princípio de operação:** Sensor eletroquímico, 4 eletrodos

**Intervalo de medição de concentrações:** 0 – 50ppm

**Limite de detecção:** <5ppb

**Tempo de vida de operação do sensor:** 1 ano

**Sensibilidade cruzada:** H<sub>2</sub>S <-250%; Cl<sub>2</sub> <100%; O<sub>3</sub> entre 30 a 65%

**Preço:** 80€

---



Tabela 6 – Sensor de NO<sub>2</sub> – Citytech (fonte: Citytech, 2014)

---

**Marca:** Sensoric, NO<sub>2</sub> 3E 50

**Princípio de operação:** Sensor eletroquímico, 3 eletrodos

**Intervalo de medição de concentrações:** 0 – 50ppm

**Limite de detecção:** <100ppb

**Tempo de vida de operação do sensor:** 2 anos

**Sensibilidade cruzada:** Cl<sub>2</sub> <100%; H<sub>2</sub>S e O<sub>3</sub> informação não disponível

**Preço:** sem informação

---



Tabela 7 – Sensor de NO<sub>2</sub> – Nemoto (fonte: Nemoto, 2014)

---

**Marca:** Nemoto, NE4- NO<sub>2</sub>

**Princípio de operação:** Sensor eletroquímico, 3 eletrodos

**Intervalo de medição de concentrações:** 0 – 30ppm

**Limite de detecção:** 100ppb

**Tempo de vida de operação do sensor:** 2 anos

**Sensibilidade cruzada:** H<sub>2</sub>S <-125%; Cl<sub>2</sub> <100% e para o O<sub>3</sub> informação não disponível

**Preço:** sem informação

---



Tabela 8 – Sensor de NO<sub>2</sub> – Nenvitech (fonte: Nenvitech, 2014)

---

Marca: Nenvitech, NT-NO<sub>2</sub>-PL30

Princípio de operação: Sensor eletroquímico, 3 eletrodos

Intervalo de medição de concentrações: 0 – 30ppm

Limite de detecção: 100ppb

Tempo de vida de operação do sensor: >3 anos

Sensibilidade cruzada: H<sub>2</sub>S entre -70% e 30 %; Cl<sub>2</sub> <100% e para o O<sub>3</sub>  
informação não disponível

Preço: sem informação

---



Tabela 9 – Sensor de NO<sub>2</sub> – Sensortech (fonte: Sensortech, 2014)

---

Marca: Sensortech, EC4-20-NO<sub>2</sub>

Princípio de operação: Sensor eletroquímico, 3 eletrodos

Intervalo de medição de concentrações: 0 – 20ppm

Limite de detecção: 100ppb

Tempo de vida de operação do sensor: 2 anos

Sensibilidade cruzada: H<sub>2</sub>S -120%; Cl<sub>2</sub> -100% e para o O<sub>3</sub> informação  
não disponível

Preço 122,65€

---



Tabela 10 – Sensor de NO<sub>2</sub> – Euro-Gas (fonte: Euro-Gas, 2014)

---

Marca: Euro-Gas, NO<sub>2</sub> SS7

Princípio de operação: Sensor eletroquímico, 3 eletrodos

Intervalo de medição de concentrações: 0 – 20ppm

Limite de detecção: 100ppb

Tempo de vida de operação do sensor: 2 anos

Sensibilidade cruzada: H<sub>2</sub>S 33,3%; para Cl<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> informação não  
disponível

Preço: sem informação

---



## CAPÍTULO 2

### SENSORES DE BAIXO CUSTO

---

Após a análise da informação disponibilizada pelos fabricantes (estudos de repetibilidade e reprodutibilidade, manuais, entre outros), características dos sensores, especificações técnicas e estudos já realizados (ex. Aleixandre & Gerboles, 2012; Mead et al., 2013, Suriano et al., 2014), foi selecionado, para o desenvolvimento do presente estudo, o sensor de NO<sub>2</sub> do fabricante Alphasense, com referência NO<sub>2</sub>-B4 – 4 Electrode. Este sensor é o único que apresenta um limite de deteção suficientemente reduzido para poder ser utilizado na caracterização da qualidade do ar ambiente.

A Alphasense é o fabricante que mais informação disponibiliza relativamente a ensaios realizados com o sensor (ex. Alphasense, 2013d; Alphasense, 2013e; Alphasense, 2013g), para verificação das características de desempenho e os critérios mínimos definidos na EN 14211:2012 e necessários para homologação, exigida no Decreto-Lei 102/2010 de 23 para os equipamentos de monitorização da qualidade do ar ambiente em contínuo.

Importa referir que a Alphasense é parceira do projeto “Citi-Sense (Citi-Sense, 2012) e faz também parte da ação “EuNetAir (EuNetAir, 2014).

### 3 CASO DE ESTUDO

No presente capítulo apresenta-se a caracterização do sistema de monitorização, designado por analisador eletroquímico, desenvolvido para a realização dos ensaios descritos no presente caso de estudo. Posteriormente, são descritas as metodologias utilizadas em cada ensaio realizado, seguido da apresentação dos resultados obtidos e respetiva análise.

#### 3.1 SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO – ANALISADOR ELETROQUÍMICO DE NO<sub>2</sub>

A caracterização do sistema de monitorização aborda os componentes que compõem o analisador eletroquímico utilizado no caso de estudo, nomeadamente: o sensor eletroquímico (Alphasense NO<sub>2</sub> – B4); a placa individual associada ao sensor; o sistema utilizado para o armazenamento dos dados, e o sistema de alimentação. É também especificado o custo associado aos componentes do analisador eletroquímico e é efetuada uma apreciação global ao analisador eletroquímico desenvolvido.

##### 3.1.1 SENSOR ELETROQUÍMICO - ALPHASENSE NO<sub>2</sub> – B4

Para o sensor eletroquímico utilizado é efetuada a descrição do princípio de funcionamento, desempenho, método de calibração, interferências a outros gases e o efeito das condições meteorológicas (temperatura e humidade relativa) na sensibilidade do sensor, de acordo com a informação disponibilizada pela Alphasense.

###### 3.1.1.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

No item 2.3 - Métodos/princípios de operação, encontra-se descrito o princípio de operação dos sensores eletroquímicos, e uma vez que o sensor Alphasense NO<sub>2</sub> – B4 é um sensor eletroquímico, o seu princípio de funcionamento foi já descrito.

As notas informativas disponibilizadas pela Alphasense (Alphasense, 2013a, Alphasense, 2013b) referem que o sensor é composto por células eletroquímicas que atuam no modo amperimétrico gerando corrente linearmente proporcional à concentração do NO<sub>2</sub>. Este é composto por quatro elétrodos, elétrodo de trabalho (WE), referência, auxiliar (AUX) e contra elétrodo, sendo que:

- O elétrodo de trabalho encontra-se à superfície e responde ao NO<sub>2</sub>, onde ocorrem as reações de redução permitindo que o NO<sub>2</sub> entre em contacto com o eletrocatalisador e o eletrólito criando uma interface tripla: gás, líquido e sólido;

- O eletrodo auxiliar, reage do mesmo modo que o eletrodo de trabalho às alterações das condições ambientais, por exemplo: uma alteração da linha de base (zero) do eletrodo de trabalho, devido a alterações de temperatura será acompanhada com uma mudança idêntica pelo eletrodo auxiliar. Quando um eletrodo de trabalho é exposto ao  $\text{NO}_2$  produz um sinal proporcional à sua concentração, enquanto que o sinal do eletrodo auxiliar mantém-se inalterado. A subtração dos dois sinais vai refletir o sinal de saída compensado pela exposição de  $\text{NO}_2$ .
- O contra eletrodo, completa o circuito com o eletrodo de trabalho, equilibrando a reação efetuada pelo eletrodo de trabalho por forma a gerar uma corrente oposta, ocorrendo assim um par de reações químicas de oxidação/redução;
- O eletrodo de referência, semelhante ao eletrodo auxiliar, é utilizado para manter um potencial fixo e correto do eletrodo de trabalho de modo a garantir o bom funcionamento deste. É importante que o eletrodo de referência tenha um potencial estável, para garantir que o eletrodo de trabalho se mantém no potencial eletroquímico correto mantendo uma sensibilidade constante, boa linearidade e o mínimo de sensibilidade a gases interferentes.

A sensibilidade do sensor tem um decaimento ao longo do tempo de 0,5% a 2% por mês, dependendo das condições a que o sensor está exposto nomeadamente: humidade relativa, temperatura, concentrações de  $\text{NO}_2$ . Normalmente existe a necessidade de fazer correções do valor medido tendo em conta a temperatura, principalmente para medições que exigem elevada precisão e a envolvem concentrações reduzidas (Alphasense, 2013a).

Na Figura 1 é esquematizado o sensor eletroquímico da Alphasense  $\text{NO}_2$  – B4, onde é possível verificar a posição dos 4 eletrodos que compõem o sensor e dos restantes componentes.

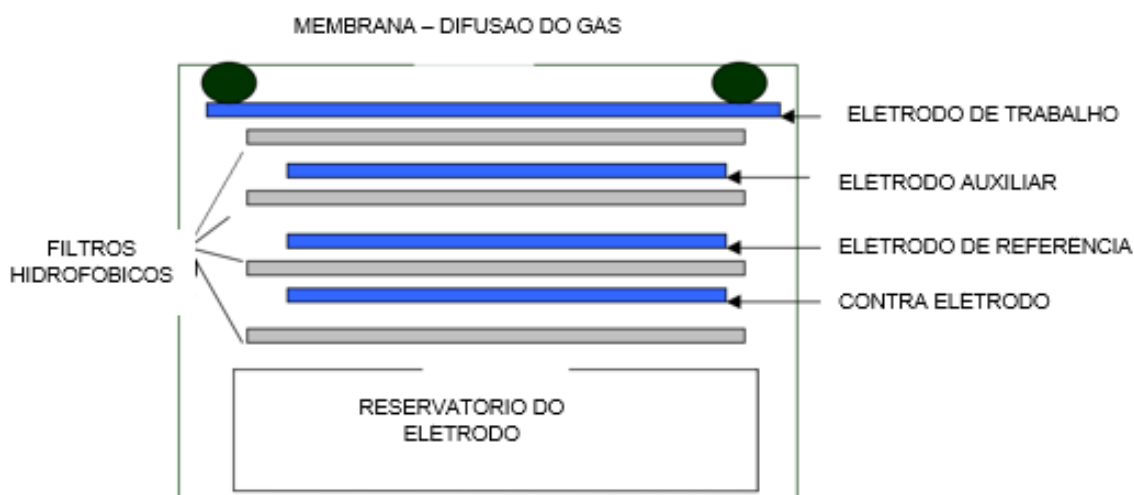


Figura 1 – Esquema do sensor eletroquímico, Alphasense NO<sub>2</sub> – B4 (adaptado de: Alphasense, 2013a)

### 3.1.1.2 DESEMPENHO DO SENSOR

A seguir são resumidas as principais especificações técnicas do sensor, de modo a perceber melhor o seu desempenho.

A nota informativa das especificações técnicas (Alphasense, 2013h) refere que o limite de deteção do sensor é <5 ppb e que requer um circuito com níveis potenciostatos de baixo ruído para uma melhor resolução. O limite máximo para uma resposta estável é de 50ppm, sendo garantido um bom desempenho para concentrações de NO<sub>2</sub>, na ordem dos 20ppm.

A marca garante um período de vida útil do sensor de 12 meses, referindo que a derivação do zero neste período varia entre 0 e 20ppb.

Foram realizados, pela Alphasense, ensaios em laboratório de modo a perceber a resposta do sensor para concentrações na ordem dos ppb.

Na Figura 2 encontra-se ilustrada a resposta do sensor, em mV, quando exposto a ciclos de concentração 0 e 20ppb de NO<sub>2</sub>. Da sua análise verifica-se que a resposta do sensor situa-se entre o mesmo intervalo de valores tensão (entre 5 e os 6 mV) o que equivale a uma variação de  $20 \pm 1$ ppb, conferindo assim uma boa repetibilidade do sensor.

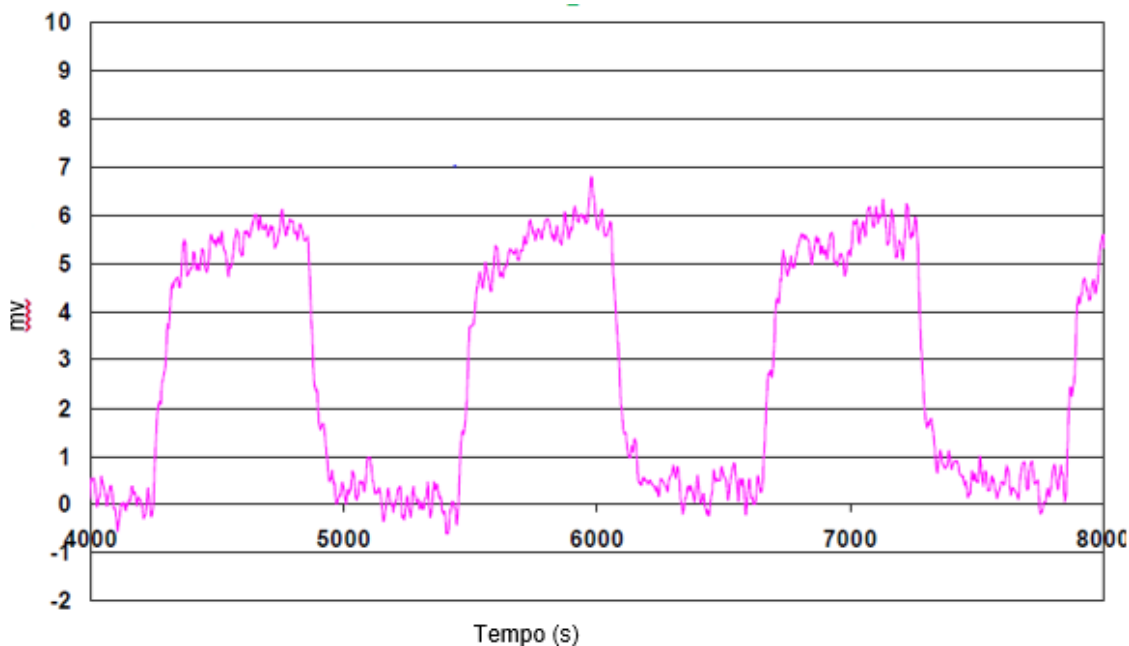


Figura 2 – Resposta do sensor a ciclos de concentrações de zero e de 20ppb de NO<sub>2</sub> (adaptado de Alphasense, 2013h)

Na Figura 3 é apresentada a resposta de um sensor com uma resistência de 33Ω, a vários níveis de concentração de NO<sub>2</sub>, na ordem dos ppb. Verifica-se que o sensor tem uma boa resolução, mesmo para as concentrações mais baixas, ideal para monitorização da qualidade do ar ambiente (Alphasense, 2013h).

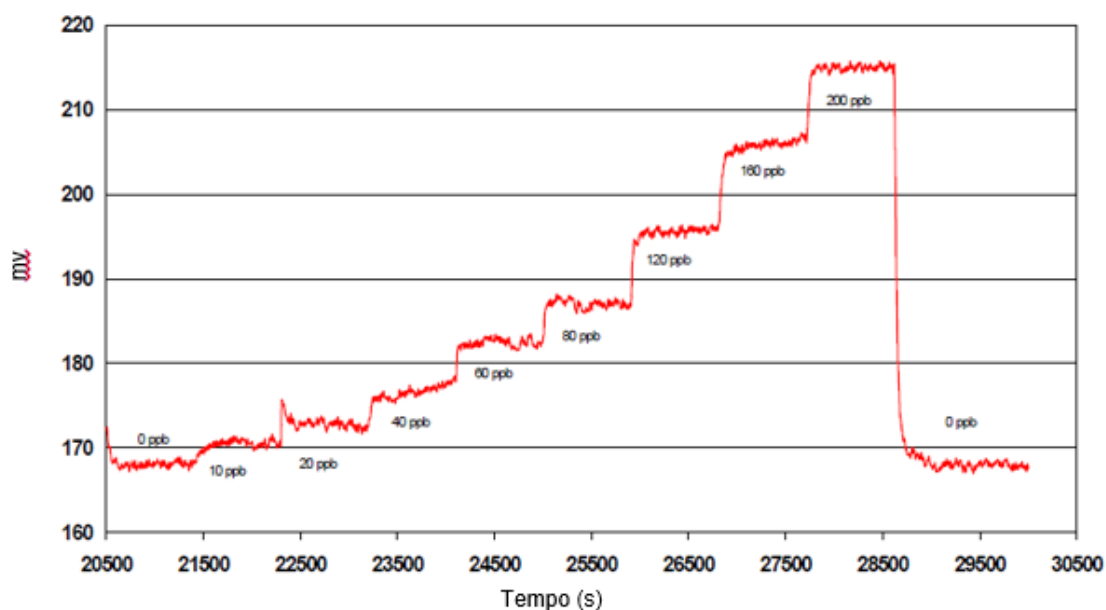


Figura 3 – Resposta do sensor, com uma resistência de  $33\Omega$ , a vários níveis de concentração de  $\text{NO}_2$ , na ordem dos ppb (adaptado de Alphasense, 2013h)

### 3.1.1.3 PROCEDIMENTOS DE CALIBRAÇÃO/VERIFICAÇÃO RECOMENDADOS PELA ALPHASENSE

A Alphasense recomenda, como boa prática, a verificação do sensor no momento da receção e após 30 dias de funcionamento, de modo a perceber se o sensor está com uma resposta correta às condições exteriores, e posteriormente, caso se obtenham leituras estáveis o período de verificação pode ser estendido para 3, 6 ou até 12 meses, dependendo da precisão pretendida (Alphasense, 2013).

De acordo com as recomendações da Alphasense a verificação deve ser dividida em dois passos (Alphasense, 2013):

- O primeiro passo consiste na verificação do zero (*zero drift*) para os dois eléctrodos AUX e WE. Para a Alphasense a metodologia mais correcta e realista, para o cálculo do “zero drift”, consiste em utilizar ar limpo em torno do sensor em áreas consideradas “limpas” do gás alvo. Por exemplo, numa área fechada de um escritório ou no interior de um armário, pois é mais representativa da condição do ar ambiente local sem o gás alvo. A ausência de vapor de água associada ao “ar zero” pode causar a configuração do ponto zero mais baixo e menos ajustado do que o “ar limpo”;
- O segundo passo consiste na verificação da sensibilidade do sensor. A verificação da sensibilidade depende do tipo de gás e da gama de concentrações

analisadas. Para conseguir a melhor precisão na verificação da sensibilidade, podem ser utilizadas mistura do gás alvo com concentrações conhecidas.

A determinação do zero de tensão deve ser efetuada do seguinte modo (Alphasense, 2013d):

1. Permitir a estabilização no “ar limpo” durante pelo menos 6 horas.
2. Aplicar o “ar limpo” durante 20 minutos.
3. Obter os novos zeros para o WE e AUX, através do cálculo da média dos valores obtidos;
4. A sensibilidade mantêm-se ( $\pm 1\%$ ), uma vez que a sensibilidade está associada ao sensor.

#### **3.1.1.4 SENSIBILIDADE A OUTROS GASES**

A Alphasense apresenta a sensibilidade do sensor NO<sub>2</sub> – B4 a outros gases (Tabela 11). Refira-se que a sensibilidade pode variar com a temperatura. As sensibilidades foram obtidas à temperatura de referência de 20°C (Alphasense, 2013h).

Tabela 11 – Sensibilidade cruzada do sensor de NO<sub>2</sub> – B4 a outros gases (fonte: Alphasense, 2013h)

<b>PARÂMETRO (GÁS)</b>	<b>CONCENTRAÇÃO DO GÁS</b>	<b>SENSIBILIDADE %</b>
H <sub>2</sub> S	5ppm	<-130
NO	5ppm	<4
Cl <sub>2</sub>	5ppm	<100
SO <sub>2</sub>	5ppm	<-20
CO	5ppm	<0,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100ppm	<0,1
NH <sub>3</sub>	20ppm	<0,1
CO <sub>2</sub>	5% do volume de ar	<0,1
O <sub>3</sub>	100ppb	Entre 30 e 65
Halotano	100ppm	<0,1

Verifica-se que, para o  $\text{NO}_2$  existem três gases que interferem significativamente na sensibilidade do sensor:

- O sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (<-250%), que interfere de forma negativa, o que faz com o sinal obtido pelo sensor ao gás alvo diminua;
- O Cloro ( $\text{Cl}_2$ ) (<100%) e o  $\text{O}_3$  (Entre 30 e 65%) que interferem de forma positiva, aumentando o sinal do sensor ao gás que se pretende monitorizar.

As principais fontes pontuais de formação de  $\text{Cl}_2$  são: o fabrico de produtos químicos orgânicos clorados; plásticos industriais; tratamento de água; o branqueamento de pasta e de papel; e a indústria de têxteis. As concentrações de  $\text{Cl}_2$  esperadas na atmosfera são reduzidas devido a sua elevada reatividade, sendo as concentrações típicas na ordem dos ppt (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007).

No que se refere ao  $\text{H}_2\text{S}$ , este é produzido por fontes naturais ou por fontes antropogénicas. As fontes naturais (por exemplo, gases de vulcões, fontes de enxofre, pântanos) representam cerca de 90% do sulfureto de hidrogénio na atmosfera. As principais fontes antropogénicas são: estações de tratamento de águas residuais; suiniculturas; manuseamento de adubos, indústria de produção de gás natural; indústria de curtumes, refinarias de petróleo; e fábricas de celulose. No entanto, as concentrações esperadas no ar ambiente variam entre 0,11 e 0,33ppb (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006).

Visto serem esperadas concentrações reduzidas de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{Cl}_2$  no ar ambiente, o contributo destes gases na alteração da leitura do sensor espera-se residual.

Deste modo, destaca-se o  $\text{O}_3$  como sendo o gás que mais poderá interferir na leitura final do sensor ao  $\text{NO}_2$ , devido à elevada sensibilidade apresentada pelo sensor e devido às suas concentrações consideráveis no ar ambiente. Existe portanto a necessidade de proceder à sua correção na leitura fornecida pelo sensor.

Mead et al. (2013) utilizaram um outro modelo de sensor de  $\text{NO}_2$  da Alphasense (Alphasense  $\text{NO}_2$  – A1) e compararam os valores medidos pelo sensor com os valores de um equipamento calibrado que utiliza o método de referência para determinação do  $\text{NO}_2$ . Verificaram que a sensibilidade do sensor ao  $\text{O}_3$  foi de aproximadamente 100%, para valores de  $\text{O}_3$  entre 0 e 20ppb.

Suriano et al. (2014), que usou o sensor Alphasense,  $\text{NO}_2$  – B4, obteve uma sensibilidade do sensor ao gás  $\text{O}_3$  de 38%, para valores de  $\text{O}_3$  entre 0 e 20ppb,

concentrações inferiores às que a Alphasense utilizou nos testes laboratoriais (Alphasense, 2013h). Verifica-se que o valor da sensibilidade do sensor ao gás O<sub>3</sub>, obtida neste estudo, encontra-se no intervalo definido na ficha técnica do sensor (Alphasense, 2013h).

### **3.1.1.5 EFEITO DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS**

As condições meteorológicas, nomeadamente temperatura e humidade relativa do ar são as que normalmente afetam a sensibilidade do sensor e que podem induzir erradamente a um ganho da concentração do gás alvo ou a um deslocamento positivo ou negativo da linha de base (zero) (ex. Mead et al., 2013).

Segundo o descrito nas especificações técnicas (Alphasense, 2013h) o sensor Alphasense NO<sub>2</sub> – B4 foi concebido para trabalhar a temperaturas entre os -30 °C e os 50 °C e entre os 15% e os 85% de humidade relativa.

Para responder às variações da humidade relativa do ar, o electrólito do sensor é uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que ganha água quando exposta a uma humidade relativa do ar elevada e o perde água quando exposta a uma humidade relativa reduzida. Estas variações não alteram o desempenho do sensor, no entanto se exposto durante longos períodos fora do intervalo definido, verificar-se-á a diminuição da sua sensibilidade e o aumento do zero. Neste caso o sensor deixa de trabalhar com o desempenho pretendido sendo necessário deixar o sensor durante 25 a 30 dias em repouso e de seguida proceder à sua calibração.

De acordo com a Alphasense, a temperatura influencia também o tempo de resposta do sensor e a sua sensibilidade. O tempo de resposta é constante para temperaturas entre 10 a 50 °C, mas para temperaturas inferiores a 10° C o tempo de resposta do sensor aumenta significativamente.

Na Figura 4 é apresentada a dependência da sensibilidade do sensor à variação da temperatura, entre -30 a 50°C, tendo por base a sensibilidade de referência a 20°C. Da sua análise verifica-se que a sensibilidade tem um ganho para temperaturas superiores a 20°C e uma perda para temperaturas inferiores. Refira-se que para variações bruscas de temperatura também são observadas pequenas alterações da sensibilidade dos sensores (Alphasense, 2013g).

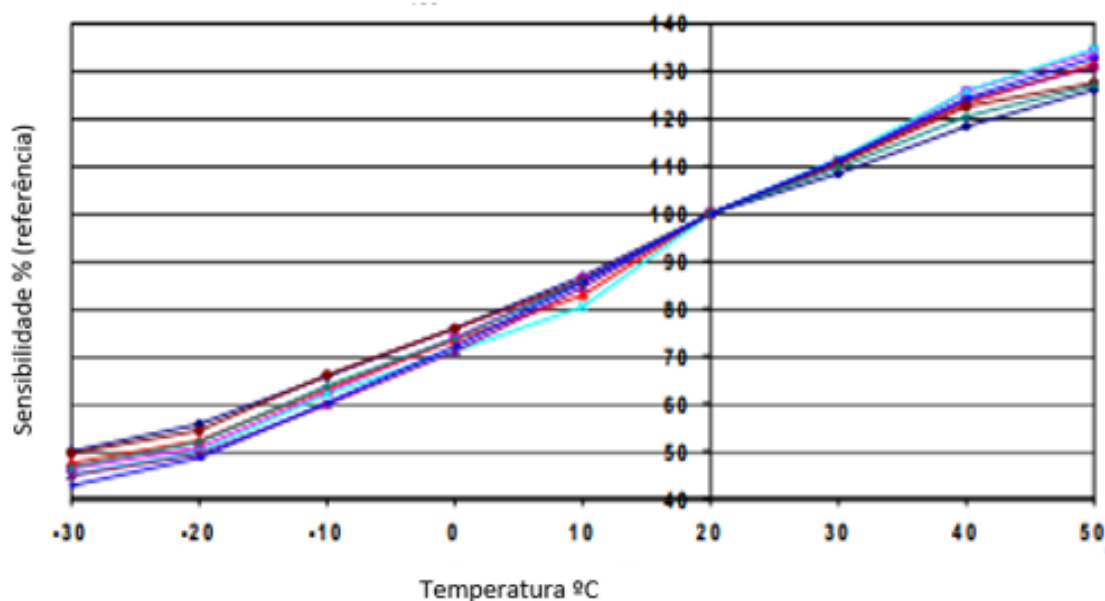


Figura 4 – Dependência da sensibilidade a diferentes temperaturas, a verde a linha de dependência para o sensor Alphasense NO<sub>2</sub> – B4 (adaptado de Alphasense, 2013h)

Para a correção da influência da temperatura relativamente aos valores medidos de NO<sub>2</sub>, a Alphasense recomenda que esta seja efetuada através da correção dos zeros de tensão.

O sensor têm uma corrente de fundo designada por corrente zero, para além da corrente gerada pela redução do gás (NO<sub>2</sub>). A corrente zero varia com a temperatura e quando esta é significativa pode inviabilizar as medições de baixas concentrações.

Para correção dos zeros de tensão em função da temperatura, a Alphasense desenvolveu um algoritmo de correção que requer a necessidade de medição da temperatura ambiente a que o sensor está exposto (Alphasense, 2014).

Para chegar a esse algoritmo a Alphasense realizou leituras de zeros de tensão ( $V_0$ ), para os elétrodos WE e AUX, a diferentes temperaturas e obteve um fator “ $n$ ”, que é função da temperatura (entre -30 e 50°C), e é apresentado na Tabela 12.

O valor do fator  $n$ , para temperaturas entre os 10 e 20°C, é obtido através da interpolação dos valores do fator  $n$  para os 10°C (0,76) e os 20°C (0,68), para temperaturas entre 20 e 30°C, é obtido através da interpolação dos valores de  $n$  para os 20°C (0,68) e os 30°C (0,23), assume-se que a variação entre estas temperaturas é linear (Alphasense, 2014).

**CAPÍTULO 3**  
**CASO DE ESTUDO**

Tabela 12 – Fator n para correção da corrente do zero para os elétrodos WE e AUX em função da temperatura (fonte: Alphasense, 2014)

	VARIAÇÃO DA TEMPERATURA °C		
	-30 a 10	+20	+30 a 50°C
<b>n</b>	0,76	0,68	0,23

Os valores determinados ou fornecidos pelo fabricante dos sensores, dos zeros de tensão ( $V_0$ ) dos elétrodos de trabalho (WE) e auxiliar (AUX) são utilizados para correção das suas leituras em função da temperatura. Tal como exemplificado na Tabela 13, a correção é obtida ao multiplicar o valor do fator n pelo sinal dos elétrodos (WE OP1 e AUX OP2) diminuído do zero de tensão (WE  $V_0$  e AUX  $V_0$ ) (Alphasense, 2014).

Tabela 13 – Exemplo do método de correção de temperatura

Factor de correção da temperatura	Sinal do elétrodo de trabalho	Sinal do elétrodo auxiliar	Zero do elétrodo de trabalho	Zero do elétrodo auxiliar	Sinal corrigido
<b>n</b>	WE OP1 (mV)	AUX OP2 (mV)	WE $V_0$ (mV)	AUX $V_0$ (mV.)	$WE_{\text{corrigido}} = n * (WE \text{ OP1} - WE \text{ } V_0)$ $AUX_{\text{corrigido}} = n * (AUX \text{ OP2} - AUX \text{ } V_0)$

### 3.1.2 PLACA INDIVIDUAL DO SENSOR

Para a receção e transmissão do sinal emitido pelo sensor, foi utilizada a placa disponibilizada pela Alphasense. A placa é constituída por duas saídas de dados em tensão (elétrodo WE OP1 e elétrodo AUX OP2). (Alphasense, 2013c). A placa possui também tomadas para ligação do sistema de alimentação de energia designada por VN. A energia necessária para alimentação da placa conjuntamente com o sensor é de  $6,0 \pm 0,2$  V (DC) (Alphasense, 2013d).

### 3.1.3 SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE DADOS

Para armazenamento dos dados emitidos pelo sensor foi utilizado o datalogger, com uma resolução de 12 bits e com capacidade de gravar 43 000 eventos. O datalogger tem incorporado um sensor de temperatura e um sensor de humidade relativa do ar e possui 2 canais de entrada externa com capacidade de leituras de tensão (DC), possui também uma bateria que o torna autónomo. As principais especificações técnicas do datalogger são resumidas na Tabela 14. Verifica-se ainda que este cumpre o requisito, definido nas especificações do sensor NO<sub>2</sub>-B4, de possuir um sinal de saída do sensor com uma resolução mínima de 0,6 mV (Onset Computer Corporation, 2014).

Tabela 14 – Especificações técnicas do datalogger utilizado no caso de estudo (fonte: Onset Computer Corporation, 2014)

ESPECIFICAÇÕES	DESCRIÇÃO
<b>Marca</b>	HOBO
<b>Modelo</b>	U12-013
<b>Gama de medição</b>	Temperatura: -20°C a 70°C HR: 5% a 95% Canais externos: 0 a 2,5 VDC
<b>Precisão</b>	Temperatura: $\pm 0.35^\circ\text{C}$ de 0° a 50°C HR: $\pm 2.5\%$ de 10% a 90% Canais de entrada externos: 0 a 2,5 VDC
<b>Resolução</b>	Temperatura: 0,03 aos 25°C HR: 0,03% Canais de entrada externos: 0,6 mV

### **3.1.4 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO**

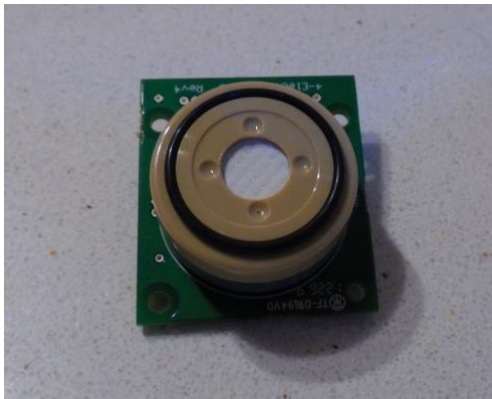
Foi utilizado um sistema de alimentação simples composto por um suporte de 4 pilhas do tipo AA com 1,5 V cada perfazendo um total de 6 V, garantido assim a voltagem necessária para a alimentação do sensor pois a alimentação necessária é de  $6,0 \pm 0,2$  VDC (Alphasense, 2013c).

### **3.1.5 MONTAGEM DO ANALISADOR ELETROQUÍMICO**

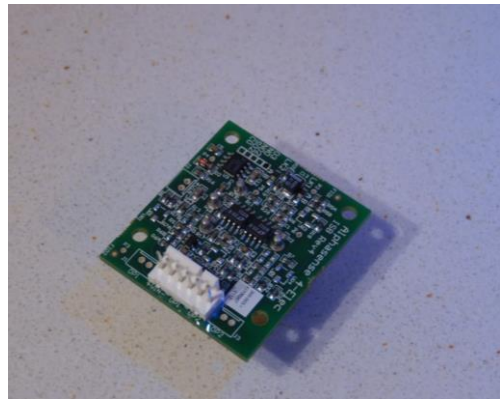
O analisador eletroquímico é assim constituído pelos seguintes componentes (Figura 5):

- Sensor Alphasense NO<sub>2</sub> – B4;
- Placa individual do sensor + cabos de ligação para a alimentação e para a saída do sinal;
- Datalogger HOBO U12-006;
- Suporte de 4 pilhas do tipo AA;
- Caixa estanque à prova de água

Salienta-se que apenas a face do sensor que está em contacto com o ar ambiente se encontra fora da caixa estanque, sendo assim possível colocar o analisador eletroquímico sujeito a condições meteorológicas adversas, garantindo o seu bom estado de funcionamento. No interior foi colocado um saco de sílica-gel para atenuar o efeito da condensação que poderá causar degradação do sistema de alimentação e dos circuitos da placa.



Sensor Alphasense NO<sub>2</sub> – B4



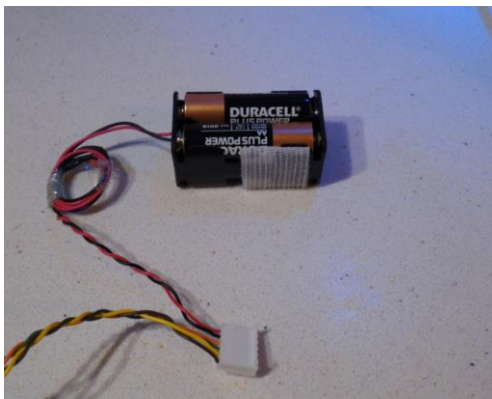
Placa individual do sensor



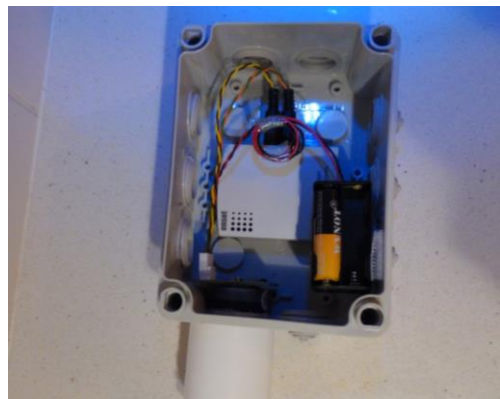
Caixa de derivação estanque



Datalogger HOB0 U12-013



Sistema de alimentação



Analisador eletroquímico (completo)

Figura 5 – Registo fotográfico dos componentes que compõem o analisador eletroquímico

### **3.2 CUSTO**

Uma vez que o presente estudo se refere a sensores de baixo custo é importante conhecer o valor associado ao sistema de monitorização. Deste modo é apresentado o custo dos componentes utilizados para a criação do analisador eletroquímico. Todos os componentes que o compõem foram adquiridos e disponibilizados pela empresa Monitar, Lda.

Sensor Alphasense NO <sub>2</sub> – B4	77€
Placa individual do sensor + cabos de ligação	91€
Logger HOBO U12-013	161,1€
Suporte + 4 pilhas do tipo AA	3€
Caixa de derivação estanque e à prova de água	4€
<b>Total (S/IVA)</b>	<b>336,1€</b>

#### **3.2.1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS – ANALISADOR ELETROQUÍMICO DE NO<sub>2</sub>**

De modo a ser possível comparar o custo do analisador eletroquímico com o custo dos analisadores convencionais de óxido de Azoto (NO/NO<sub>2</sub>), que utilizam o método de referência quimiluminescência, foi solicitado a empresas portuguesas o valor destes analisadores. Foi disponibilizada a cotação de dois analisadores, por duas empresas: VÓRTICE - Equipamentos Científicos, Lda. (Environnement, AC32-A) e pela BHB – Sistemas de Controlo e Medida, Lda. (HORIBA, AP-370). O valor apresentado por ambas foi similar e situa-se à volta dos 13.000€ (c/IVA).

Comparando o custo dos dois analisadores convencionais com o custo do analisador eletroquímico desenvolvido, verifica-se que este é significativamente inferior, pelo que, poder-se-á afirmar que o analisador eletroquímico é de baixo custo.

O analisador eletroquímico desenvolvido é também robusto, devido à estanquicidade e ao seu desempenho em condições ambientais adversas- É portátil devido ao seu baixo peso (aproximadamente 0,5 Kg) e dimensão (180 mm de comprimento, 140 mm de largura e 86 mm de altura). Poder-se-á também considerar ser de baixo consumo, uma vez que, é alimentado por apenas 4 pilhas do tipo AA e nos cerca de 5 meses de ensaio apenas foi necessário mudar as pilhas uma vez.

A principal desvantagem do analisador eletroquímico desenvolvido prende-se com o facto de este não possuir um sistema de comunicação sem fios e disponibilização de informação sem a necessidade de descarregar os dados, o que faz com que seja pouco autónomo. No entanto, o datalogger utilizado tem capacidade para armazenar dados de 7,5 dias para leituras de minuto a minuto, o dobro do tempo para leituras espaçadas de dois em dois minutos e assim sucessivamente, períodos estes, suficientes para o cumprimento dos objetivos que se pretendem alcançar.

### **3.3 METODOLOGIAS**

Para a realização das experiências inerentes ao presente trabalho foram efetuadas medições com o analisador eletroquímico em comparação com o método de referência (quimiluminescência) e com o método de difusão passiva (reação com a etilenodiamina e determinação por espectrofotometria de ultravioleta).

As medições foram realizadas em diversos locais e em contextos exteriores ambientais diversos, nomeadamente zonas urbanas e rurais e na proximidade de uma grande infraestrutura rodoviária.

Foram também avaliadas variáveis que podem influenciar de forma negativa o desempenho do sensor (variação do zero de tensão, influência da temperatura e a sensibilidade ao O<sub>3</sub>).

#### **3.3.1 VERIFICAÇÃO DOS ZEROS DE TENSÃO**

O sensor Alphasense NO<sub>2</sub> – B4 e a placa individual do sensor, foram adquiridos conjuntamente e os valores dos zeros de tensão dos elétrodos WE e AUX e da sensibilidade foram fornecidos pelo fabricante.

Seguindo as indicações da Alphasense (ver item 3.1.1.3) após receção do equipamento foi efetuada a verificação do “zero” de tensão fornecido pela Alphasense. Para o efeito foram seguidos os seguintes passos:

1. Foi selecionada uma área fechada onde são expectáveis concentrações nulas de NO<sub>2</sub> no ar circundante, designado por “ar limpo”;
2. Permitiu-se a estabilização da leitura do sensor, durante pelo menos 6 horas, em contacto com o “ar limpo”;
3. Foram efetuadas leituras de 1 em 1 minuto durante um tempo mínimo de 10 horas, em contacto com o “ar limpo”;

4. Obtiveram-se os novos zeros (WE e AUX) de tensão com o valor médio dos dados obtidos no passo 3.
5. Após cada utilização do sensor para obtenção de dados “in situ” foram efetuadas novas verificações da tensão zero dos dois elétrodos seguindo os passos de 1 a 4.

### **3.3.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA**

Para verificação da influência da temperatura, o sensor foi colocado no exterior exposto às variações diárias de temperatura, mantendo-o exposto a “ar limpo” com recurso a uma caixa selada. Foram realizadas leituras de 10 em 10 segundos durante um período aproximado de 40 horas.

Foi igualmente verificado a performance do algoritmo de temperatura fornecido pelo fabricante (ver item 3.1.1.5) para correção dos zeros de tensão em função da temperatura.

### **3.3.3 SENSIBILIDADE DO SENSOR AO O<sub>3</sub>**

Como já foi referido, o sensor utilizado apresenta uma sensibilidade elevada ao gás O<sub>3</sub>, no entanto, verifica-se não existir um consenso relativamente ao valor percentual de interferência no que se refere a medições no ar ambiente (ver item 3.1.1.4).

Deste modo, para determinação da sensibilidade do sensor ao O<sub>3</sub>, foram realizadas medições de campo junto da estação de monitorização da qualidade do ar situada no Instituto Geofísico Português de Coimbra que possui analisadores de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> utilizando os métodos de referência.

Os valores de NO<sub>2</sub> e de O<sub>3</sub> da estação são disponibilizados na base de dados *on-line*: <http://qualar.apambiente.pt/>.

O sensor foi colocado ao ar ambiente, junto da estação, e foram realizadas leituras de 1 em 1 minuto durante um período de 4 dias. Para o tratamento das leituras obtidas foi efetuada a correção da temperatura e posteriormente calculadas médias horárias, uma vez que, os valores disponibilizados das medições efetuadas na estação são referentes a valores horários.

### 3.3.4 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE NO<sub>2</sub>

A metodologia de cálculo utilizada teve por base as especificações técnicas fornecidas pela Alphasense (Alphasense, 2013d) no que se refere à conversão do sinal obtido pelo sensor em mV para ppb. Teve-se em consideração a correção do efeito da temperatura na resposta do sensor (ver item 3.1.1.5 e item 3.4.2) e da sensibilidade ao O<sub>3</sub> (ver item 3.1.1.4 e item 3.4.3).

Para obtenção da concentração de NO<sub>2</sub> em µg/m<sup>3</sup>, foram efetuados os seguintes passos:

#### Correção do efeito da temperatura

$$WE_{\text{corrigido}} = n * (WE_{OP1} - WE_{Vo})$$

$$AUX_{\text{corrigido}} = n * (AUX_{OP2} - AUX_{Vo})$$

#### **Onde:**

WE OP1 – Tensão do eletrodo WE (mV);

AUX OP2 – Tensão do eletrodo WE (mV);

WE Vo – Zero de tensão do eletrodo WE fornecido pela Alphasense (mV);

AUX Vo – Zero de tensão do eletrodo AUX fornecido pela Alphasense (mV);

n – fator de correção calculado em função da temperatura ambiente;

WE<sub>corrigido</sub> – Tensão do eletrodo WE após correção de temperatura (mV);

AUX<sub>corrigido</sub> – Tensão do eletrodo AUX após correção de temperatura (mV);

#### Conversão para ppb

$$[NO_2] \text{ (ppb)} = \frac{WE_{\text{corrigido}} - AUX_{\text{corrigido}}}{S * 1000}$$

#### **Onde:**

S – Sensibilidade do sensor fornecido pela Alphasense (mV)

### Conversão para $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$$[\text{NO}_2]_i (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{101325 * 0,046 * (\text{ppb})}{8,314 * 293}$$

**Nota:**

Fórmula de cálculo dos gases perfeitos considerando a pressão de 1atm, temperatura de referência de 20°C e massa molar de  $\text{NO}_2$  de 46g/mol.

### Correção da sensibilidade ao $\text{O}_3$ (Valor Final)

$$[\text{NO}_2]_{\text{corrigida}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = [\text{NO}_2]_i (\mu\text{g}/\text{m}^3) - (0,6 * \text{valor de referência de } \text{O}_3)$$

**Nota:** O valor de referência  $\text{O}_3$  é obtido através do método de referência (absorção de ultravioleta). Pode por exemplo ser obtido nas estações de monitorização, pertencentes a Rede Nacional da Qualidade do ar mais próximas. Informação disponibilizada na base de dados on-line: <http://qualar.apambiente.pt/> . Considerou-se a sensibilidade do sensor ao  $\text{O}_3$  de 60%.

Os resultados são expressos em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para temperatura de 20°C e pressão de 101,3 KPa, de modo a ser possível comparar os valores com os valores limites definidos na legislação relativa ao ar ambiente.

Não se procedeu à correção da humidade relativa do ar, visto que não existem recomendações da Alphasense para efetuar essa correção e também não foi verificada a interferência da humidade relativa nos resultados obtidos.

Para o cálculo da média temporal, todos os valores inferiores ao limite de deteção (LD) de 5ppb ( $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) foram corrigidos para o valor de 1/2 do LD, isto é, corrigiu-se para  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  todos os valores inferiores a  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 3.3.5 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM - MEDIÇÕES DE CAMPO

Tal como referido anteriormente, para verificação da aplicabilidade e fiabilidade dos resultados obtidos pelo analisador eletroquímico de NO<sub>2</sub> foram realizadas medições em simultâneo com outros métodos/equipamentos de amostragem, nomeadamente:

- Método difusão passiva - tubos de difusão (amostragem por reação com a etilenodiamina e determinação por espectrofotometria de ultravioleta);
- Método de quimiluminescência.

A amostragem ocorrida em simultâneo com recurso a passivos foi realizada numa zona urbana da cidade de Viseu, próximo de um cento comercial e de vias com elevado tráfego rodoviário (Figura 6 e Tabela 15). A amostragem foi efetuada pelo laboratório acreditado MonitarLAB e a análise e fornecimento dos tubos pelo laboratório acreditado Gradko.

As amostragens ocorridas em simultâneo com o método de referência foram realizadas com a estação da qualidade do ar móvel da Monitar e com estações da qualidade do ar pertencentes à rede nacional de monitorização.

A amostragem ocorrida em simultâneo com a estação da qualidade do ar móvel da Monitar foi realizada junto a uma grande infraestrutura rodoviária em dois locais distintos, o primeiro localizado no lugar do Ratiço, União das freguesias de Noura e Palheiros, concelho de Murça, distrito de Vila Real e o segundo no lugar e freguesia de Rebordão, concelho e distrito de Bragança (Figura 7, Figura 8 e Tabela 15).

A amostragem ocorrida em simultâneo com as estações da qualidade do ar pertencentes à rede nacional de monitorização foi realizada em ambiente urbano e em dois locais distintos. O primeiro local situa-se na Avenida Fernão Magalhães, concelho e distrito de Coimbra (Figura 9). O segundo local situa-se no Instituto Geofísico Português, Av. Dr. Dias da Silva, concelho e Distrito de Coimbra onde se localiza uma estação de fundo (Figura 10 e Tabela 15).

Os dados das estações da qualidade do ar pertencentes à rede nacional (Estação da Av. Fernão Magalhães e Estação do Instituto Geofísico Português) encontram-se disponíveis na base de dados *on-line* da Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2014).

Na amostragem efetuada com o analisador eletroquímico ocorrida em simultâneo com método por difusão passiva foram realizadas leituras de 10 em 10 segundos. Para as medições ocorridas em simultâneo com as estações da qualidade do ar foram realizadas leituras de 1 em 1 minuto. Posteriormente todas as leituras efetuadas foram convertidas em médias horárias.

### CAPÍTULO 3

#### CASO DE ESTUDO

Tabela 15 – Período de amostragem das medições de campo realizadas com o analisador eletroquímico em simultâneo com o método por difusão passiva e com o método de referência

MÉTODO/EQUIPAMENTO DE REFERÊNCIA	DESIGNAÇÃO / LOCAL	COORDENADAS	PERÍODO DE MONITORIZAÇÃO	
			INÍCIO	FIM
<b>Difusão passiva (tubos de difusão)</b>	Rua Quinta da Alagoa - Viseu	Lat.: 40°38'40.48"N Long.: 7°54'45.34"W	30/05/2014	04/06/2014
<b>Estação Qualidade do ar da Monitor (método de referência)</b>	Lugar do Ratiço, União das freguesias de Noura e Palheiros - Murça	Lat.: 40°12'52.50"N Long.: 8°26'6.26"W	06/06/2014	11/06/2014
	Lugar e freguesia de Rebordão -Bragança	Lat.:41°44'25.83"N Long.: 6°48'51.78"W	21/06/2014	25/06/2014
<b>Estação Qualidade do ar da rede nacional de monitorização da qualidade ar (método de referência)</b>	Av. Fernão Magalhães - Coimbra	Lat.: 40°12'52.50"N Long.: 8°26'6.26"W	31/07/2014	03/08/2014
	Av. Dr Dias da Silva - Instituto Geofísico Português - Coimbra	Lat.: 40°12'30.22"N Long.: 8°24'44.96"W	18/09/2014	22/09/2014



Vista aérea



Colocação do tubo de difusão + analisador eletroquímico



Passivo

Figura 6 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + difusão passiva na Rua Quinta da Alagoa - Viseu



Vista aérea



Analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar



Localização do analisador eletroquímico

---

Figura 7 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar da Monitar, em Murça



Vista aérea



Analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar



Localização do analisador eletroquímico

Figura 8 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar da Monitar, em Bragança



Vista aérea



Analisador eletroquímico + Estação de tráfego - Av. Fernão Magalhães



Localização do analisador eletroquímico

Figura 9 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar na Av. Fernão Magalhães em Coimbra



Vista aérea



Analizador eletroquímico + Estação de Fundo –  
Instituto Geofísico Português



Localização do analisador eletroquímico

Figura 10 – Ilustração do local de amostragem, analisador eletroquímico + estação da qualidade do ar no Instituto Geofísico Português em Coimbra

### **3.4 RESULTADOS OBTIDOS**

Os resultados obtidos são de seguida apresentados tendo em conta os fatores que se pretendem avaliar e os procedimentos realizados.

Numa primeira fase são avaliadas as variáveis: zero de tensão, influência da temperatura e a sensibilidade ao O<sub>3</sub>, variáveis estas que poderão influenciar de um modo significativo a precisão e fiabilidade os dados fornecidos pelo sensor. Os resultados obtidos são comparados com a informação disponibilizada pelo fabricante Alphasense.

Posteriormente são comparados os resultados obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de amostragem por difusão passiva e com o método de referência.

Relativamente à sensibilidade, a Alphasense refere que esta sofre um desvio mensal de 0,5 a 2%. Uma vez que as medições de campo foram realizadas num período de 6 meses, a incerteza dos valores medidos, pelo analisador eletroquímico, associada à sensibilidade situa-se entre 3 a 12%.

#### **3.4.1 VERIFICAÇÃO DOS ZEROS DE TENSÃO**

Para verificação da estabilidade das leituras dadas pelo sensor, foram efetuadas verificações dos zeros de tensão, para os elétrodos WE e AUX, ao longo do tempo.

Na Tabela 16 são apresentados os zeros de tensão de origem, fornecidos pelo fabricante, e os valores obtidos das verificações efetuadas após as paragens das medições de campo. Apresenta-se ainda as médias e desvio padrão verificadas para os dois zeros de tensão e para a diferença entre eles, uma vez que, é esta diferença que irá definir o sinal final dado pelo sensor e consequentemente o valor de concentração de NO<sub>2</sub>.

Na Tabela 17 são apresentadas as condições de temperatura e humidade relativa do ar a que o sensor esteve sujeito durante a realização dos ensaios. Na Figura 11 é apresentada graficamente a variação dos zeros de tensão ao longo do tempo.

Tabela 16 – Valores dos zeros de tensão, médias e desvio padrão

	ZERO DE TENSÃO (mV)				MÉDIA (mV)	DESVIO PADRÃO (mV)
	ORIGEM	VERIFICADO 8-05-2014	VERIFICADO 27-08-2014	VERIFICADO 24-09-2014		
<b>Vo (WE)</b>	239,95	240,46	240,54	240,04	240,25	0,30
<b>Vo (AUX)</b>	233,54	234,04	233,99	234,00	233,89	0,24
<b>Vo (WE) - Vo (AUX)</b>	6,41	6,42	6,55	6,04	6,36	0,22

Tabela 17 – Temperatura e humidade relativa do ar medidas nos ensaios de verificação dos zeros de tensão

ZERO DE TENSÃO (mV)	TEMPO DE MEDIÇÃO (h)	Humidade Relativa (%)			TEMPERATURA (°C)		
		MÁXIMO	MINIMO	MÉDIA	MÁXIMO	MINIMO	MÉDIA
<b>Origem</b>	0,25*	-	-	60*	-	-	20*
<b>28/05/2014</b>	24	71,5	53,8	61,4	17,1	14,6	15,0
<b>27/08/2014</b>	20	65,7	63,3	64,2	23,5	23,1	23,0
<b>29/04/2014</b>	10	69,5	67,9	68,6	19,4	19,1	19,3

(\*) Valores fornecidos pelo fabricante

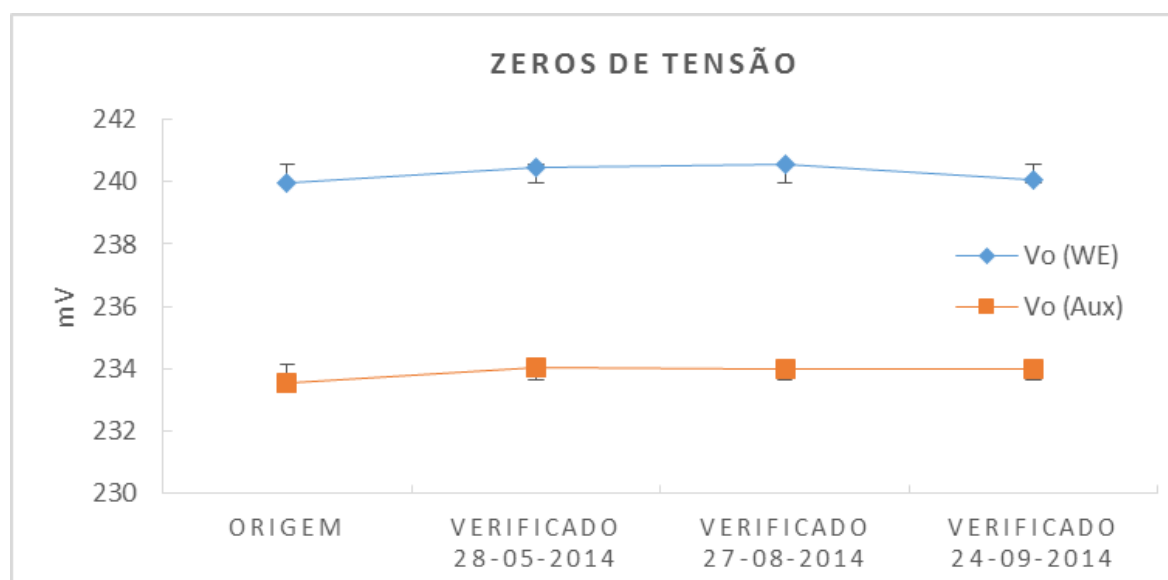


Figura 11 – Variação dos zeros de tensão para os eletrodos AUX e WE ao longo do tempo

Da análise dos resultados obtidos evidencia-se uma estabilidade dos zeros de tensão ao longo dos cerca de 6 meses de medição, refletida na reduzida variação verificada ao longo do tempo. Assim, estes resultados validam as medições de campo realizadas sem necessidade de ajustes dos zeros de tensão.

A variação de 1 mV equivale a uma diferença aproximada de 2ppb de NO<sub>2</sub>. A diferença máxima obtida ao longo do tempo dos valores Vo (WE) e Vo (AUX) foi de 0,51 mV, o equivalente a uma variação aproximada de 0,3ppb.

Este resultado confirma o cumprimento do requisito da verificação do zero da EN 14211:2012 para o método de referência quimiluminescência que define como critério de aceitação a variação do zero  $\leq 4$ ppb, entre a verificação inicial e final.

Devido à estabilidade observada nos zeros de tensão não se considera necessário o ajuste dos zeros no cálculo da concentração de NO<sub>2</sub>. Assim, no cálculo da concentração de NO<sub>2</sub> utilizam-se os valores médios dos zeros de tensão mencionados na Tabela 16.

### **3.4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA**

Na Figura 12 apresentam-se os valores das concentrações de NO<sub>2</sub> medidos pelo analisador eletroquímico antes e após a correção do efeito da temperatura, assim como a variação da temperatura e da humidade relativa ao longo do tempo. O analisador eletroquímico esteve no interior de uma caixa com “ar limpo”, pelo que são esperadas concentrações de NO<sub>2</sub> nulas. A temperatura variou entre os 19°C e os 48°C e a humidade relativa entre os 33% e os 65%.

Na Tabela 18 apresentam-se os valores médios da concentração de NO<sub>2</sub> e os desvios padrão obtidos antes e após correção da temperatura.

Da análise gráfica, verifica-se que para aumentos de temperaturas acima dos 30°C o sensor apresenta um decaimento no sinal, esse decaimento é tanto maior quanto maior for a temperatura, quando se verifica o decréscimo da temperatura e o sinal do sensor tende a estabilizar. Para temperaturas inferiores aos 30°C o sensor dá uma resposta mais estável (Figura 12). As concentrações de NO<sub>2</sub> médias medidas pelo analisador eletroquímico para temperaturas superiores a 30°C possuem valores negativos, mais afastados do zero e com um desvio padrão muito superior à média quando comparados com os valores obtidos para temperaturas inferiores a 30°C.

Após aplicação do algoritmo de correção da resposta do sensor em função da temperatura, verifica-se existir uma melhoria dos valores médios das concentrações de NO<sub>2</sub> obtidas, com valores muito próximos da concentração alvo (0ppb) e desvios padrão mais

baixos, quando comparados com os obtidos antes da correção da temperatura (Tabela 18). Apesar da melhoria verificada, para temperaturas mais elevadas, acima dos 30°C, o fator de correção de temperatura parece não ser suficientemente ajustável, verificando-se flutuações entre 0 a 20ppb (Figura 12).

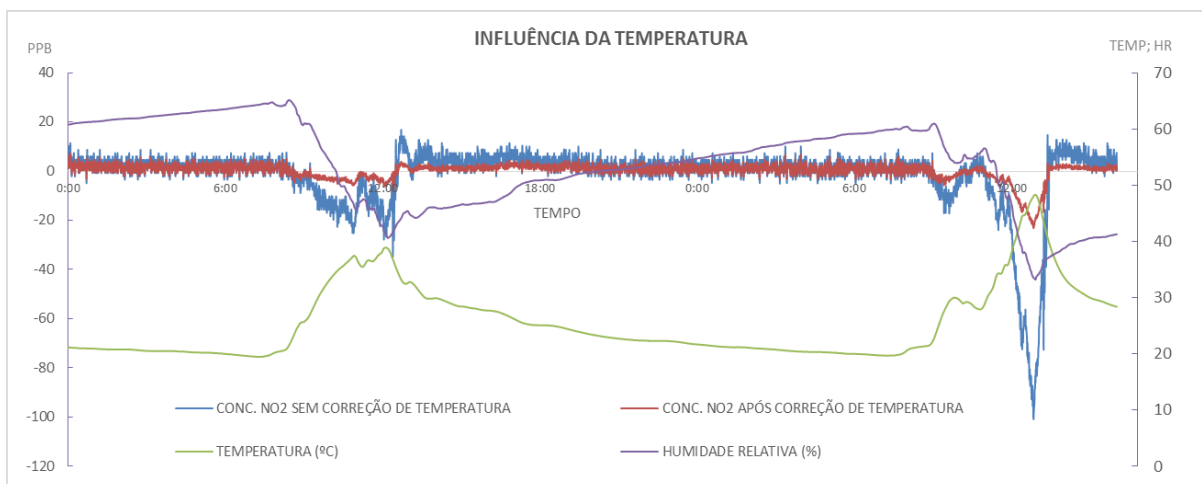


Figura 12 - Concentração de NO<sub>2</sub> antes e após correção do efeito da temperatura na resposta do analisador eletroquímico, quando exposto a ar limpo, variação da temperatura e da HR

Tabela 18 - Concentração de NO<sub>2</sub> e desvios padrão obtidos, antes e após correção do efeito da temperatura na resposta do analisador eletroquímico, quando exposto a ar limpo

	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	[NO <sub>2</sub> ] MÉDIA (ppb)	[NO <sub>2</sub> ] DESVIO PADRÃO (ppb)	[NO <sub>2</sub> ] MÉDIA (ppb)	[NO <sub>2</sub> ] DESVIO PADRÃO (ppb)
<b>Antes de correção da temperatura</b>	Superiores a 30°C	-14,84	24,45	-1,55	13,18
	Inferiores a 30°C	1,79	3,47		
<b>Após correção da temperatura</b>	Superiores a 30°C	-3,41	5,62	0,11	3,39
	Inferiores a 30°C	0,99	1,61		

### 3.4.3 VERIFICAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO SENSOR AO O<sub>3</sub>

Na Figura 13 são apresentados os valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico antes da correção da resposta do sensor devido à presença de O<sub>3</sub> e os valores de concentração NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> obtidos pela estação da qualidade do ar situada no Instituto Geofísico Português (método de referência).

A melhor relação dos valores de concentração de NO<sub>2</sub> medidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência é obtida considerando uma sensibilidade do sensor ao ozono de 60%. Este fator encontra-se dentro do intervalo mencionado pela Alphasense na ficha técnica do equipamento.

Importa referir que as concentrações de O<sub>3</sub> no ar ambiente são na maior parte das situações superiores às de NO<sub>2</sub>, o que reforça a importância da interferência deste gás na medição da concentração de NO<sub>2</sub>. É assim importante o conhecimento da concentração de O<sub>3</sub> para a obtenção de um valor de NO<sub>2</sub> fiável.

Durante o período de ensaio a temperatura variou entre os 14 e os 31°C e a humidade relativa entre os 60% e os 79%.

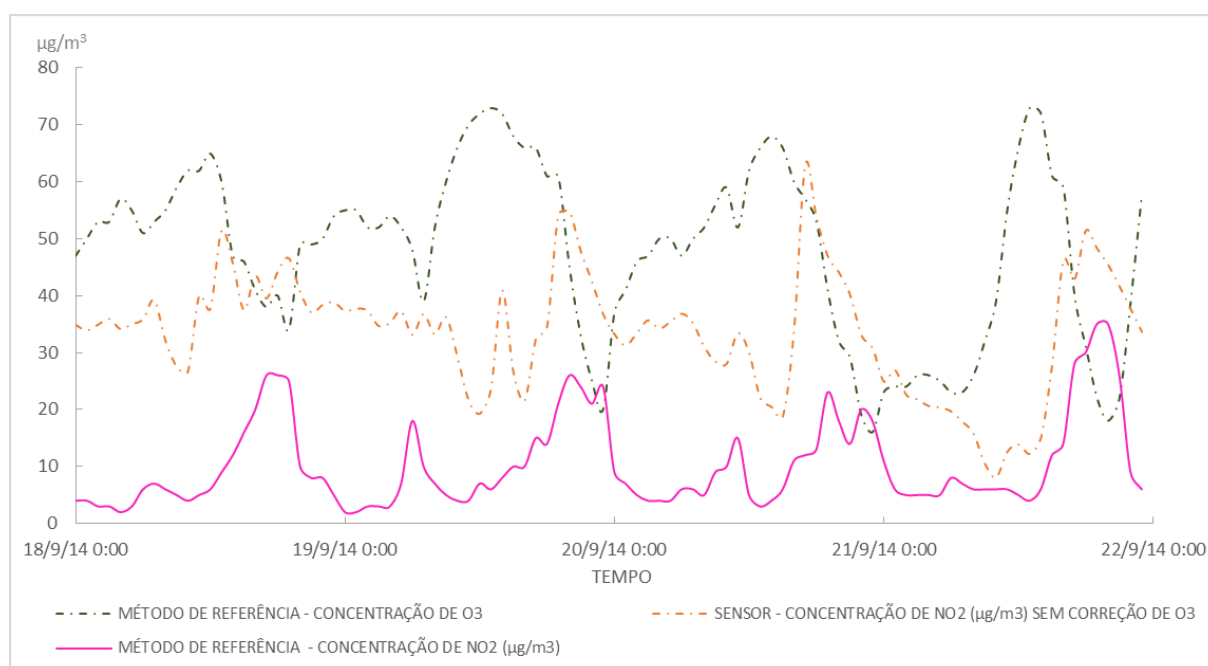


Figura 13 – Concentrações médias horárias de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> registadas pelo método de referência e concentrações médias de NO<sub>2</sub> registadas pelo analisador eletroquímico, antes da correção do efeito do O<sub>3</sub> na resposta do sensor NO<sub>2</sub>-B4

Da análise dos dados apresentados na Figura 14 verifica-se que após correção do efeito do  $O_3$ , existe uma melhoria significativa na concordância dos valores de  $NO_2$  obtidos pelo sensor eletroquímico com os obtidos pelo método de referência, melhoria mais evidente para valores acima do LD do sensor ( $10 \mu g/m^3$ ). Verifica-se ainda que, os picos de concentração foram obtidos, em ambos os métodos, no mesmo intervalo de tempo e da mesma ordem de grandeza, o que demonstra o bom desempenho do sensor após correção da sensibilidade ao  $O_3$  na resposta dada pelo analisador eletroquímico.

Os valores obtidos pelo sensor abaixo do LD foram corrigidos de acordo com o descrito no item 3.3.4.

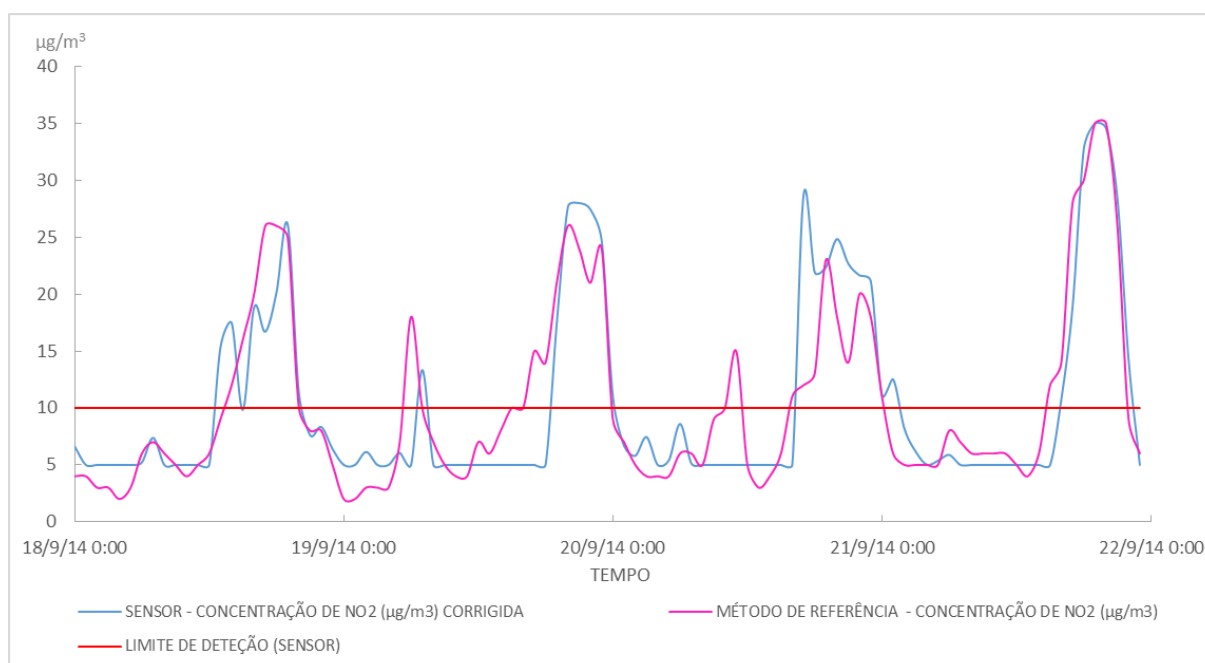


Figura 14 – Concentrações médias horárias de  $NO_2$  registadas pelo método de referência e pelo analisador eletroquímico, após correção da sensibilidade ao  $O_3$  na resposta dada pelo analisador eletroquímico

Na Tabela 19 e Figura 15 são apresentados alguns indicadores estatísticos entre as medições do analisador eletroquímico e do método de referência, antes e após correção da interferência causada pelo  $O_3$ . Da sua análise é possível verificar a melhoria significativa dos valores de  $NO_2$  obtidos pelo analisador eletroquímico após correção da interferência do  $O_3$ , confirmada pela melhoria do rácio que passou de 3,24 para 1,01 e pela melhoria no do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) que passou de 0,29 para 0,74.

**CAPÍTULO 3**  
**CASO DE ESTUDO**

Tabela 19 – Concentrações de NO<sub>2</sub> registadas pelo método de referência e concentrações de NO<sub>2</sub>, coeficientes de correlação e desvios padrão obtidos, antes e após correção da sensibilidade ao O<sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico

MÉDIA - CONCENTRAÇÃO DE NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )			R <sup>2</sup>		RÁCIO	
A. Eletroquímico (Sem correção de O <sub>3</sub> )	A. Eletroquímico (Após correção de O <sub>3</sub> )	Método de referência	Sem correção de O <sub>3</sub>	Após correção de O <sub>3</sub>	Sem correção de O <sub>3</sub>	Após correção de O <sub>3</sub>
33,59	10,42	10,35	0,29	0,74	3,24	1,01

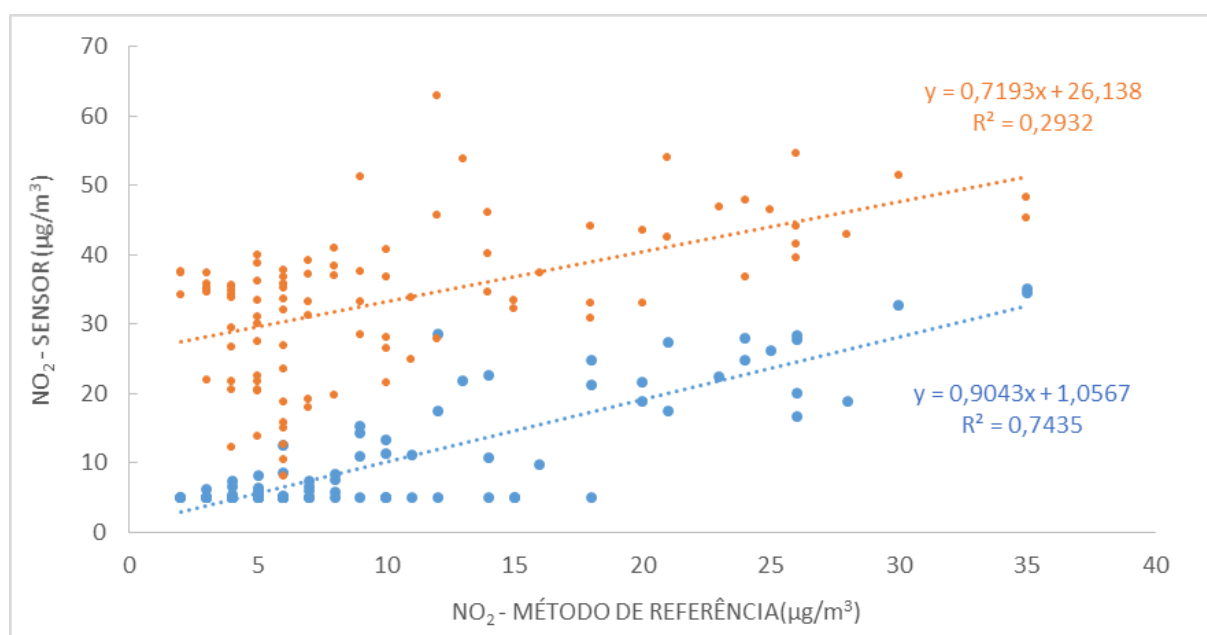


Figura 15 - Comparação das concentrações médias horárias obtidas pelo analisador eletroquímico com os resultados obtidos pelo método de referência, antes (a laranja) e após (a azul) correção da sensibilidade ao O<sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico

#### **3.4.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO ANALISADOR ELETROQUÍMICO COM O MÉTODO POR DIFUSÃO PASSIVA E MÉTODO DE REFERÊNCIA**

Para a determinação da concentração de  $\text{NO}_2$  obtida pelo analisador eletroquímico foi utilizada a metodologia de cálculo descrita no item 3.3.4. Procedeu-se à correção do efeito da temperatura na resposta do analisador eletroquímico, de acordo com o algoritmo de cálculo fornecido pela Alphasense e à correção da sensibilidade provocada pelo  $\text{O}_3$ , tendo em consideração o valor de referência determinado no item 3.4.3 (60%). Procedeu-se ainda à correção dos valores abaixo do LD (ver item 3.3.4).

Na correção da sensibilidade do analisador eletroquímico ao  $\text{O}_3$  foram utilizados os dados das estações de monitorização mais próximas pertencentes à rede nacional de monitorização da qualidade do ar, pois nos locais de ensaio não se encontravam instalados analisadores de  $\text{O}_3$ . Essa informação encontra-se disponibilizada na base de dados *on-line*: <http://qualar.apambiente.pt/>.

Para ser possível a utilização dos valores de concentração de  $\text{O}_3$  procedeu-se ao cálculo das médias horárias das leituras de  $\text{NO}_2$  obtidas pelo analisador eletroquímico e do método de referência, quando necessário.

##### **3.4.4.1 ANALISADOR ELETROQUÍMICO VS MÉTODO POR DIFUSÃO PASSIVA (TUBOS DE DIFUSÃO) - RUA QUINTA DA ALAGOA - VISEU**

O método por difusão passiva apenas nos oferece um resultado médio da concentração obtida ao longo de todo o período de amostragem, pelo que, o principal objetivo será conhecer a relação dos valores das concentrações médias de  $\text{NO}_2$  determinados pelos dois métodos, independentemente das variações obtidas ao longo do período de amostragem.

Para correção do efeito do  $\text{O}_3$  na determinação da concentração de  $\text{NO}_2$  pelo analisador eletroquímico foram utilizados os valores da estação de fundo, situada em Fornelo do Monte, Vouzela, estação mais próxima do local onde foram realizadas as medições (Rua Quinta da Alagoa - Viseu), a qual dista cerca de 20 Km do local de amostragem. Na Tabela 20 são apresentados os valores máximos, mínimos e médias da concentração de  $\text{O}_3$ , temperatura e humidade relativa do ar registadas no decorrer das medições.

**CAPÍTULO 3**  
**CASO DE ESTUDO**

Tabela 20 – Médias, máximos e mínimos da concentração de O<sub>3</sub>, registadas pela estação de fundo de Fornelo do Monte, e temperatura e humidade relativa do ar registadas pelo analisador eletroquímico, durante a realização do ensaio

CONCENTRAÇÃO DE O <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> )			TEMPERATURA (°C)			HUMIDADE RELATIVA (%)		
MÁXIMA	MÍNIMA	MÉDIA	MÁXIMA	MÍNIMA	MÉDIA	MÁXIMA	MÍNIMA	MÉDIA
117	25	76	39,3	10,9	19,9	66,9	43,9	56,3

Na Figura 16 são apresentados os valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidas pelo analisador eletroquímico ao longo do período de medição. É igualmente apresentada a variação da temperatura e o LD do sensor.

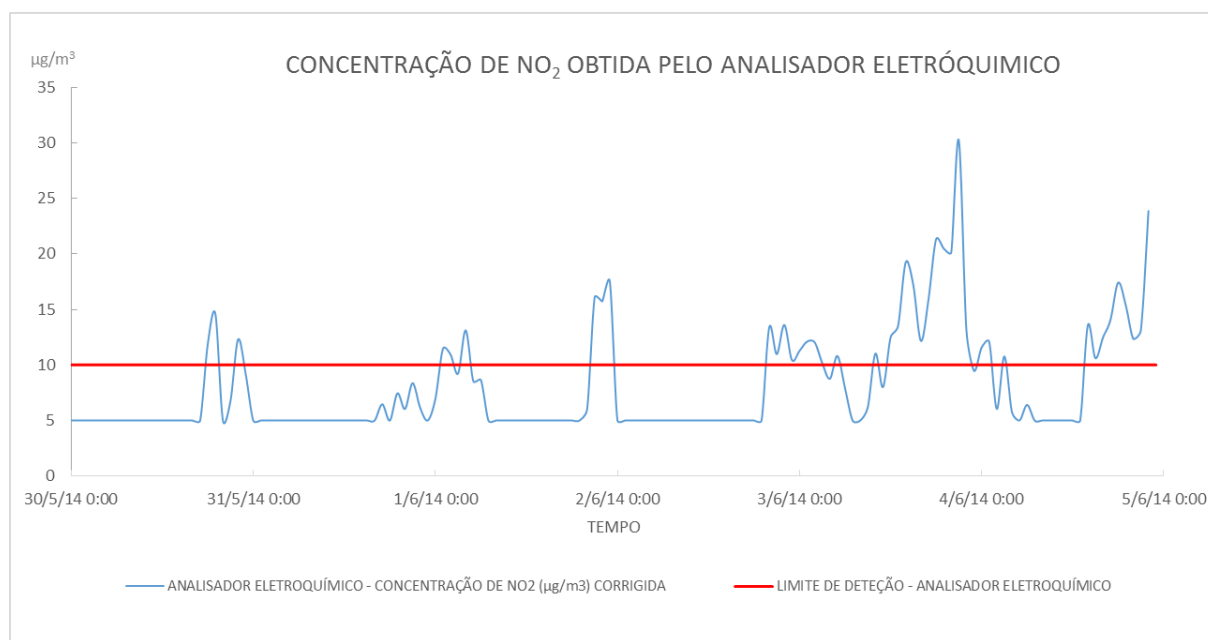


Figura 16 – Valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico

Na Tabela 22 são apresentadas as concentrações médias de NO<sub>2</sub> registadas pelo analisador eletroquímico nos diferentes dias de medição, a concentração média de NO<sub>2</sub> obtida através do método por difusão passiva e o rácio entre as concentrações médias obtidas entre os dois métodos.

Tabela 21 – Rácio e concentrações médias de NO<sub>2</sub> registadas pelo analisador eletroquímico e pelo método por difusão passiva

PERÍODO DE MEDIÇÃO	MÉDIA - CONCENTRAÇÃO DE NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )		RÁCIO
	ANALISADOR ELETROQUÍMICO	PASSIVO	
30/05/2014	6,24		
31/05/2014	5,39		
01/06/2014	7,89		
02/06/2014	6,18	10,69	0,76
03/06/2014	13,07		
04/06/2014	9,81		
<b>Média</b>	<b>8,10</b>		

Numa primeira análise verifica-se que os valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos por ambos os métodos são reduzidos, próximos do LD do sensor (Tabela 1). É notório que uma das principais vantagens da medição com o sensor em relação à medição por difusão passiva é a deteção de picos de concentração tais como podem ser identificados na Figura 16. Assim, verifica-se existir uma flutuação diária nas concentrações obtidas pelo analisador eletroquímico, com picos de concentração ao final da tarde, entre as 17:00h e as 23:00h que coincide com o aumento do tráfego associado principalmente a uma maior afluência de veículos ao centro comercial existente na proximidade do local de amostragem.

Apesar das concentrações médias reduzidas de NO<sub>2</sub> no ar ambiente, obteve-se uma boa relação entre as concentrações obtidas pelos dois métodos, com um rácio de 0,76 (variação de 24%), que para valores na ordem dos 10 µg/m<sup>3</sup> corresponde a uma variação de ±0,24 µg/m<sup>3</sup>. A diferença da concentração média de NO<sub>2</sub> obtida entre os dois métodos foi de 2,6 µg/m<sup>3</sup> (Tabela 22). Importa ainda referir que o método de difusão passiva tem uma incerteza da ordem dos 25%.

A distância e características do local (ambiente rural) em que se encontra a estação de referência em relação ao local de medição (ambiente urbano) e as elevadas concentrações de O<sub>3</sub> que resultam numa elevada sensibilidade do sensor ao O<sub>3</sub> (60%) são fatores relevantes que podem interferir na medição do parâmetro NO<sub>2</sub>.

#### **3.4.4.2 ANALISADOR ELETROQUÍMICO VS MÉTODOS DE REFERÊNCIA QUIMILUMINESCÊNCIA**

A amostragem intercalar com os métodos de referência permite comparar as leituras obtidas pelo analisador eletroquímico com as obtidas pelo método de referência (analisadores de quimiluminescência inseridos em estações da qualidade do ar), normalmente usados para monitorização do parâmetro NO<sub>2</sub> no ar ambiente.

Como referido foram realizadas medições em 4 locais distintos:

- 2 locais próximos de uma grande infraestrutura rodoviária em ambiente rural, em simultâneo com a estação móvel da Monitar (Murça e Bragança);
- 1 local em ambiente urbano, próximo de uma estrada de elevado tráfego, junto da estação da rede nacional de monitorização da qualidade ar da Av. Fernão Magalhães em Coimbra;
- 1 local em ambiente urbano afastado de vias de tráfego junto da estação de fundo da rede nacional de monitorização da qualidade ar do Instituto Geofísico Português em Coimbra;

Para a correção da sensibilidade ao O<sub>3</sub> foram utilizados os valores das estações de fundo da rede nacional de monitorização, mais próximas dos locais de amostragem, nomeadamente:

- Estação de fundo do Douro Norte para os locais de amostragem: Murça e Bragança, a qual se situa a cerca de 35 km e 110 km dos locais de amostragem, respetivamente;
- Estação de fundo do Instituto Geofísico Português que coincide com o local de amostragem com a mesma designação no Instituto Geofísico Português em Coimbra e para a Av. Fernão Magalhães a qual dista deste aproximadamente 4 Km.

Os resultados obtidos no local junto do Instituto Geofísico Português em Coimbra foram já analisados no item 3.4.3, uma vez que os resultados obtidos da monitorização conjunta método de referência e analisador eletroquímico tiveram como principal objetivo a verificação da sensibilidade do analisador eletroquímico ao O<sub>3</sub>.

Na Tabela 22 são apresentados os valores máximos, mínimos e médias da concentração de O<sub>3</sub>, temperatura e humidade relativa registadas no decorrer das medições. Numa breve análise verifica-se que em ambos os locais os valores médios de O<sub>3</sub> são relativamente elevados quando comparados com as concentrações médias obtidas para o NO<sub>2</sub>. A temperatura mínima (6°C) e máxima de (44 °C) foram observadas no mesmo local

(Murça). Relativamente à humidade relativa verifica-se uma variação entre os 40% e os 66%.

Tabela 22 – Médias, máximos e mínimos da concentração de O<sub>3</sub>, registadas pelas estações de fundo (Douro Norte e Instituto Geofísico Português), e temperatura e humidade relativa registadas pelo analisador eletroquímico, durante a realização do ensaio

LOCAL DE AMOSTRAGEM	CONCENTRAÇÃO DE O <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> )			TEMPERATURA (°C)			HUMIDADE RELATIVA (%)		
	MÁX.	MÍN.	MÉD.	MÁX.	MÍN.	MÉD.	MÁX.	MÍN.	MÉD.
<b>Av. Fernão Magalhães</b>	101	22	56	34	17	23	59	43	52
<b>Murça</b>	91	30	70	44	6	19	64	40	57
<b>Bragança</b>	93	35	70	29	11	19	66	51	55

Os valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico e os obtidos pelo método de referência, nos diferentes locais de amostragem, são graficamente representados na Figura 17, Figura 18 e Figura 19. É igualmente apresentada a variação da temperatura e o LD do sensor.

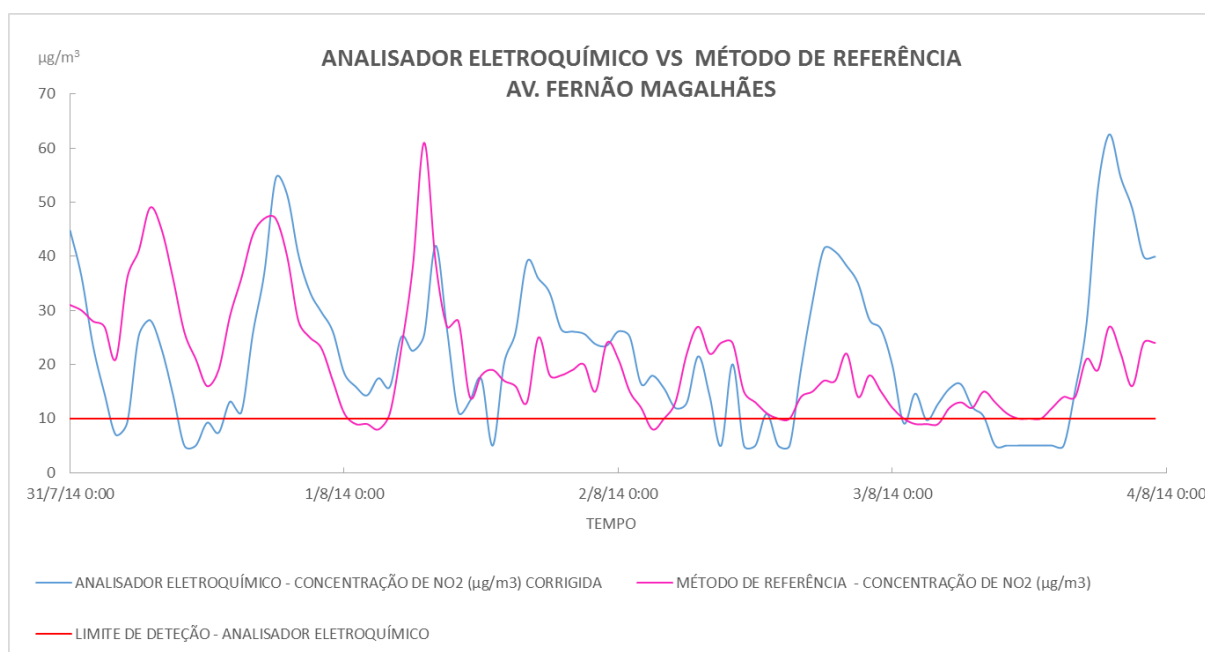


Figura 17 - Comparação dos valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência na Av. Fernão Magalhães

### CAPÍTULO 3

#### CASO DE ESTUDO

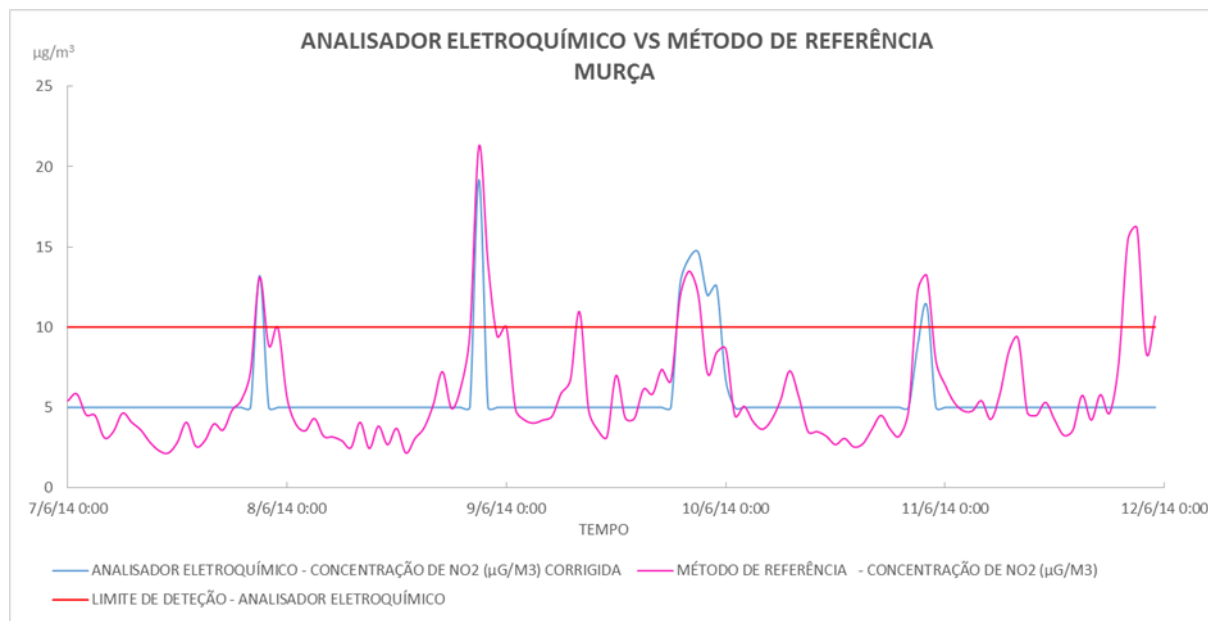


Figura 18 - Comparação dos valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência em Murça

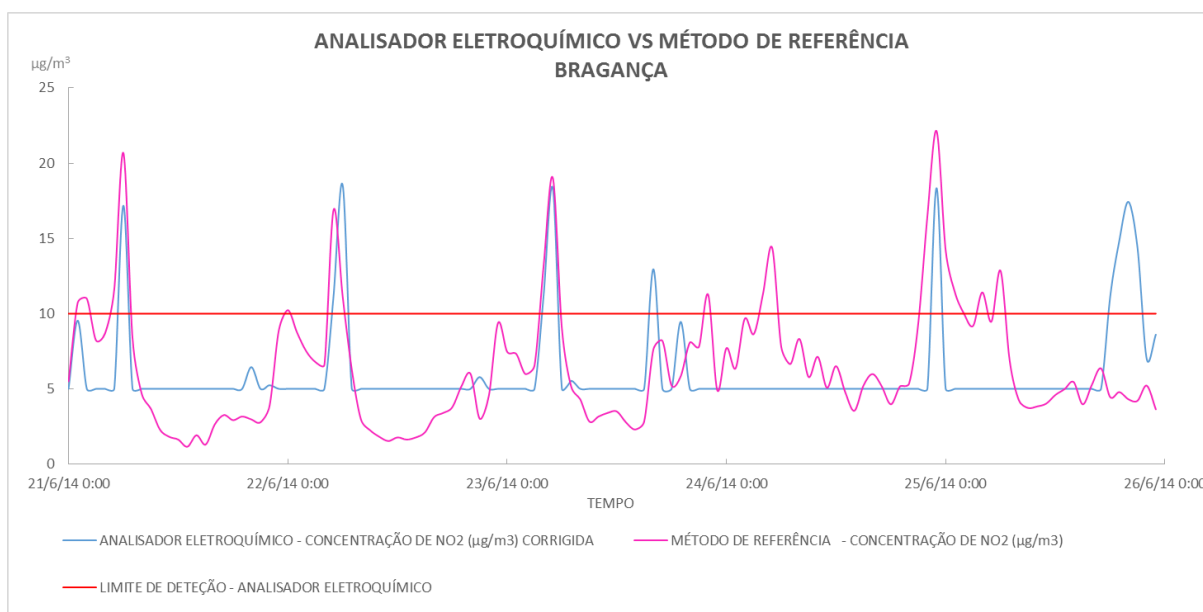


Figura 19 - Comparação dos valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos pelo analisador eletroquímico com os obtidos pelo método de referência em Bragança

Na Tabela 23 são apresentadas as concentrações médias de NO<sub>2</sub> obtidas pelo analisador eletroquímico e pelo método de referência, e o rácio obtido na relação das concentrações obtidas pelos dois métodos.

Tabela 23 – Rácio e concentrações médias diárias de NO<sub>2</sub> obtidas pelo analisador eletroquímico e pelo método de referência

LOCAL DE AMOSTRAGEM	PERÍODO DE MEDIÇÃO	MÉDIA - CONCENTRAÇÃO DE NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> )		RÁCIO
		MÉTODO DE REFERÊNCIA	ANALISADOR ELETROQUÍMICO	
Av. Fernão Magalhães	31/07/2014	31,75	23,97	0,75
	01/08/2014	20,83	22,92	1,10
	02/08/2014	16,21	19,95	1,23
	03/08/2014	14,50	20,7	1,43
	<b>Total</b>	<b>20,82</b>	<b>21,88</b>	<b>1,05</b>
Murça	07/06/2014	4,83	<b>5,34</b>	1,11
	08/06/2014	5,52	<b>5,59</b>	1,01
	09/06/2014	6,72	<b>6,71</b>	1,00
	10/06/2014	5,12	<b>5,50</b>	1,07
	11/06/2014	6,62	<b>5,00</b>	0,76
	<b>Total</b>	<b>5,76</b>	<b>5,63</b>	<b>0,98</b>
Bragança	21/06/2014	5,57	5,77	1,04
	22/06/2014	5,35	5,85	1,09
	23/06/2014	6,57	6,36	0,97
	24/06/2014	8,02	5,56	0,69
	25/06/2014	6,60	6,81	1,03
	<b>Total</b>	<b>6,42</b>	<b>6,07</b>	<b>0,95</b>
Instituto Geofísico Português	18/09/2014	9,29	9,47	1,02
	01/08/2014	10,58	9,62	0,91
	02/08/2014	9,63	10,970	1,14
	03/08/2014	11,92	11,62	0,97
	<b>Total</b>	<b>10,35</b>	<b>10,42</b>	<b>1,01</b>

### CAPÍTULO 3

#### CASO DE ESTUDO

---

Na análise gráfica verificam-se flutuações similares nas concentrações obtidas pelo analisador eletroquímico e pelo método de referência, poder-se-á assim deduzir que o sensor é sensível às variações das concentrações de NO<sub>2</sub>.

No local de amostragem Av. Fernão Magalhães, apesar de se registarem flutuações similares nas concentrações obtidas pelo analisador eletroquímico e método de referência, verifica-se existir uma grande variação nas concentrações horárias obtidas entre os dois métodos (Figura 17).

Para os locais Murça e Bragança, grande parte dos valores de concentração de NO<sub>2</sub> obtidos em ambos os métodos encontram-se abaixo do LD do sensor, verificando-se apenas picos de concentração a determinadas horas do dia, registados pelo analisador eletroquímico e pelo método de referência (Figura 18 e Figura 19), que mais uma vez evidencia a boa capacidade de resposta do sensor a picos de concentração. Durante praticamente todo o período de amostragem as diferenças das concentrações obtidas pelos dois métodos foi inferior a 5 µg/m<sup>3</sup>.

Comparando as concentrações médias obtidas pelos dois métodos, considerando todo o período de ensaio, verifica-se existir uma igualdade nos valores de concentração, com rácios a variar ente 0,95 e 1,05, variações de apenas 5% na relação entre métodos. No entanto, da análise dos rácios diários verificam-se variações diárias superiores a 40% (Tabela 22).

Os fatores que poderão estar na origem das variações verificadas são: a correção da temperatura, a qual se verificou não ser suficiente principalmente no que se refere a temperaturas mais elevadas (acima dos 30°C, gama esta em que o algoritmo fornecido e desenvolvido pela Alphasense necessita de ser melhorado), e a inadequada correção da sensibilidade ao O<sub>3</sub>, uma vez que, os valores foram obtidos em estações de fundo localizadas em sítios com diferentes características dos locais de medição e distantes dos mesmos, com a exceção do local de amostragem localizado no Instituto Geográfico Português.

## 4 CONCLUSÃO

A realização do presente trabalho permitiu aprofundar conhecimentos técnicos na área da monitorização da qualidade do ar, com destaque para metodologias inovadoras, tais como a utilização de sensores eletroquímico de baixo custo.

O sensor eletroquímico apresentou uma estabilidade do zero elevada durante todo o período de ensaio (aproximadamente 6 meses), verificando-se uma variação máxima de 0,3ppb, que confere uma incerteza residual associada à variação do zero.

Relativamente à temperatura foi notória a sua influência nos resultados obtidos pelo analisador eletroquímico, principalmente para temperaturas elevadas. Confirmou-se que o algoritmo de cálculo fornecido pelo fabricante melhora significativamente a resposta do sensor, no entanto, para temperaturas, acima dos 30°C, a correção de temperatura através do algoritmo não é suficiente, com decaimentos da concentração de NO<sub>2</sub> que podem chegar a 20ppb.

Relativamente à sensibilidade, verificou-se que a interferência do O<sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico é de aproximadamente 60%.

Obteve-se uma boa relação entre as concentrações obtidas pelo analisador eletroquímico e pelo método por difusão passiva, apresentando um rácio de 0,76 e uma diferença da concentração média de 2,6 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>.

Relativamente à medição em simultâneo com o método de referência ficou demonstrado que o sensor é sensível às variações das concentrações de NO<sub>2</sub>, com diferenças de concentrações médias finais, entre os dois métodos inferiores a 2 µg/m<sup>3</sup> e com rácios entre 0,95 e 1,05, concluindo-se que os valores obtidos pelo analisador eletroquímico para longos períodos apresentam boa fiabilidade. Em termos de concentrações médias horárias concluiu-se que os resultados fornecidos pelo analisador eletroquímico demonstram alguma debilidade.

Comprova-se a necessidade de melhorar o fator de correção da temperatura e a necessidade do registo de medições em simultâneo de NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, de modo a minimizar o erro associado à sensibilidade ao O<sub>3</sub> na resposta dada pelo analisador eletroquímico.

O analisador eletroquímico de NO<sub>2</sub> apresenta uma boa resposta a picos de concentração, sensibilidade a variações de concentração e resultados fiáveis para registos de concentrações médias de longos períodos (diárias ou semanais) embora apresente alguma instabilidade para registos de curta duração (médias horárias).

## **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSÃO**

---

Deste modo sugere-se a continuação do trabalho desenvolvido, propondo-se que esta continuação incida em estudos que comprovem que sensores de baixo custo possam ser uma alternativa ou complemento às tecnologias já utilizadas, com base na verificação das características de desempenho, dos critérios mínimos e incertezas máximas definidas na EN 14211:2012 e necessárias para homologação exigida no Decreto-Lei 102/2010 de 23 para a monitorização da qualidade do ar ambiente em contínuo.

Devem ser feitos esforços, por partes dos fabricantes, para melhorar o desempenho dos sensores eletroquímicos de baixo custo e para minimizar as interferências.

Por fim é importante desenvolver os estudos acima sugeridos com sistemas de comunicação sem fios através da utilização de redes de sensores de baixo custo, de modo a ser possível o acesso em tempo real dos resultados e com uma cobertura mais alargada alcançando uma maior precisão espacial.

---

## REFERÊNCIAS

- AEA. (2013). Sinais da AEA 2013 "O ar que respiramos Melhorar a qualidade do ar na Europa". Copenhagen: Europeia, Serviços de publicação da União.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2006). Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). Toxicological Profile for Chlorine (Draft for Public Comment). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services.
- AirBase. (2014). European Air quality dataBase. Obtido em setembro de 10 de 2014, de <http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>
- AirBase. (2014a). Myairbase - The Network. (AirBase) Obtido em setembro de 2014, de <http://myairbase.wix.com/g-13#!the-network>
- Aleixandre, M., & Gerboles, M. (2012). Review of Small Commercial Sensors for Indicative Monitoring of Ambient Gas. 30, 169-174. Madrid, Spain: The Italian Association of Chemical Engineering.
- Alphasense. (2013). Nitrogen Dioxide - Alphasense 4-Electrode gas sensors. Obtido em janeiro de 2014, de <http://www.alphasense.com/index.php/products/nitrogen-air/>
- Alphasense. (2013a). Application Notes - AAN 104 - How Electrochemical Gas Sensors Work. Obtido em 2014 de setembro de 2014, de [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN\\_104.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_104.pdf)
- Alphasense. (2013b). Application Notes - AAN 105-03 - Designing a Potentiostatic Circuit. Obtido em 11 de setembro de 2014, de <http://www.alphasense.com/index.php/air/application-notes/>
- Alphasense. (2013c). Individual Sensor Board Individual Sensor Board (ISB) - Alphasense B4 4-Electrode Gas Sensor. Obtido em 11 de janeiro de 2014, de <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2014/02/ISB.pdf>
- Alphasense. (2013d). Alphasense 4-Electrode Individual Sensor Board (ISB) - User Manual. Great Notley, UK: Alphasense Sensor Technology House.

## REFERÊNCIAS

---

- Alphasense. (2013e). Alphasense Application Note - Interfering gases - AAN 109\_2. Obtido em 12 de setembro de 2014, de [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN\\_109-02.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_109-02.pdf)
- Alphasense. (2013f). Alphasense Application Note - Humidity extremes: drying out and - AAN106. Obtido em 15 de setembro de 2014, de [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN\\_106.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_106.pdf)
- Alphasense. (2013g). Alphasense Application Note - Environmental changes: temperature, pressure, humidity - AAN110. Obtido em 2014 de setembro de 2014, de [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN\\_110.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_110.pdf)
- Alphasense. (2013h). NO<sub>2</sub>-B4 Nitrogen Dioxide Sensor 4 -Eletrode - Technical specification. Obtido em setembro de 2014, de [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/11/NO<sub>2</sub>B4.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/11/NO2B4.pdf)
- Alphasense. (2014). Alphasense Application Note - Correcting for background currents in four electrode toxic gas sensors - AAN - 803. Great Notley, UK: Sensor Technology House.
- APA. (2010). Procedimentos regionais de informação e alerta no âmbito da qualidade do ar - Relatório de Ambiente e Saúde. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente.
- APA. (2014). Qualar - Base de dados on-line sobre a qualidade do ar. Obtido de <http://qualar.apambiente.pt/?page=2>
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos Environ.* 34, 2063-2101.
- Carotta, M., Martinelli, G., Crema, L., Malagù, C., Merli, M., Ghiotti, G., & Traversa, E. (2001). Nanostructured thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring: quantitative analysis on field tests. *Sens. Actuators B* 76, 336-343.
- Castell, N., Dauge, F., & Schneider, P. (2014). Air quality sensor performance: Laboratory and Field observations. Kjeller, Norway: Norwegian Institute for Air Research.
- Citi-Sense. (2012). Development of sensor-based Citizens observatory community for improving quality of life in cities - Projet. Obtido em setembro de 2014, de <http://www.citi-sense.eu/Project.aspx>
- Citytech. (2014). City Technology. Obtido em 10 de janeiro de 2014, de <http://www.citytech.com/index.html>

- COM. (2001). 245; Comunicação da Comissão: Programa Ar Limpo para a Europa (CAFE) - Para uma Estratégia Temática em matéria de Qualidade do Ar. Comissão das Comunidades Europeias.
- COM. (2005). 446; Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu: Estratégia temática sobre a poluição atmosférica. Comissão das Comunidades Europeia.
- De Vito, S., Massera, E., Piga, M., Martinotto, L., & Di Francia, G. (2008). On field calibration of an electronic nose for benzene estimation in an urban pollution monitoring scenario. . Sens. Actuators B 129, 750-757.
- Decreto-lei n.º102/2010. D.R. Série I. 186. (23 de setembro de 2010). 4177-4205.
- Delphian. (2012). Sensor Technology - Electrochemical Sensors. Obtido em janeiro de 2014, de <http://www.delphian.com/electrochemical%20sensors.htm>
- DGA; MAOT. (2001). Campanha para avaliação preliminar da qualidade do ar em Portugal - O<sub>3</sub> - Tubos de difusão. Alfragide: Direção Geral do Ambiente.
- Directiva 2008/50/CE. (21 de Maio de 2008). Jornal Oficial da União Europeia. 1-44.
- EEA. (2010). Impact of selected policy measures on Europe's air quality. Copenhagen: European Environment Agency.
- EEA. (2013). Air quality in Europe — 2013 report. Copenhagen: European Environment Agency.
- EEA. (2013a). Air Implementation Pilot - Lessons learnt from the implementation of air quality legislation at urban level. Copenhagen: European Environment Agency. Obtido de <http://www.eea.europa.eu/enquiries>
- EN 14211:2012, Ambient air - Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence. (2012). Brussels: European Committee for Standardization.
- EPA. (2011). Air Quality Management Online Portal. Obtido em janeiro de 2014, de [http://www.epa.gov/air/aqportal/management/emissions\\_inventory/](http://www.epa.gov/air/aqportal/management/emissions_inventory/)
- EPA. (2012). Ozone and Your Patients' Health Training for Health Care Providers. ( Environmental Protection Agency) Obtido em janeiro de 2014, de <http://www.epa.gov/o3healthtraining/aqi.html>

## REFERÊNCIAS

---

- EuNetAir. (2014). European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability - EuNetAir. Obtido em setembro de 2014, de <http://www.eunetair.it/>
- Euro-Gas. (2014). Nitrogen Dioxide NO<sub>2</sub> Sensoric Gas Sensors. Obtido em janeiro de 11 de 2014, de <http://euro-gasman.com/gas-sensors/sensoric/nitrogen-dioxide-gas-sensors-range.html>
- Futurlec. (2014). Technical Information - Ozone Gas Sensor. Obtido em Janeiro de 2014, de [http://www.futurlec.com/Ozone\\_Gas\\_Sensor.shtml](http://www.futurlec.com/Ozone_Gas_Sensor.shtml)
- Giles, L., Barn, P., Kunzli, N., Romieu, I., Mittlemam, M., Van, E., . . . Brauer, M. (2011). From good intentions to ts of air pollutionproven interventions effectiveness of actions to reduce the health impac. *Environ Helath Perpect*, 119 (1), 29-36.
- Hasenfratz, D., Saukh, O., Sturzenegger, S., & Thiele, L. (2012). Participatory Air Pollution Monitoring Using Smartphones. Zurich: Computer Engineering and Networks Laboratory.
- Ikram, J., Tahir, A., Kazmi, H., Khan, Z., Javed, R., & Masood, U. (2012). View: implementing low cost air quality monitoring solution for urban areas. *Environmental Systems Research*, 1:10.
- INTELI. (2014). SMART CITIES Portugal - Cidades Inteligentes, Competitivas, Sustentáveis. Obtido em setembro de 2014, de <http://www.inteli.pt/pt/go/smart-cities-portugal>
- Kamionka, M., Breuil, P., & Pijolat, C. (2006). Calibration of a multivariate gas sensing device for atmospheric pollution measurement. *Sens. Actuators B* 118, 323-327.
- Libelium. (2014). Catalogue - Wireless sensor network. Obtido em Janeiro de 2014, de [http://www.libelium.com/xhjs76gd/libelium\\_products\\_catalogue.pdf](http://www.libelium.com/xhjs76gd/libelium_products_catalogue.pdf)
- Mead, M., Popoola, O., Stewart, G., Landshoff, P., Calleja, M., Hayes, M., . . . Jones, R. (2013). The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. *Atmospheric Environment*, 70, 186-203.
- Nemoto. (2014). NE4-NO<sub>2</sub> Electrochemical Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) Gas Sensor. Obtido em 11 de janeiro de 2014, de <http://www.nemoto.eu/ne4-no2.html>
- Nenvitech. (2014). Nano Environmental Technology. Obtido em 11 de janeiro de 2014, de [http://www.nenvitech.com/?page\\_id=12](http://www.nenvitech.com/?page_id=12)

- Onset Computer Corporation. (2014). HOBO U12 Temperature/Relative Humidity/2 External. Obtido em 15 de setembro de 2014, de <http://www.onsetcomp.com/products/data-loggers/u12-013>
- Patz, J., Engelberg, D., & Last, J. (2000). The effects of changing weather on public health. *Annu Rev Public Health*. 21, 271-307.
- Rada, E. C., Ragazzi, M., Brini, M., Marmo, L., Zambelli, P., Chelodi, M., & Ciolli, M. (2012). Perspectives of low-cost sensors adoption for air quality monitoring. *SCI Bull*, 74, 1454-2358.
- RESCATAME. (2013). Red Extensa de Sensores de Calidad del aire para una Administración del Tráfico urbano Amigable con el medio ambiente. (Rescatame) Obtido em setembro de 2014, de <http://www.rescatame.eu/>
- Sensortech. (2014). SGX Sensortech Limited (formerly e2v): Gas Sensors: Electrochemical: EC4-20-NO<sub>2</sub>. Obtido em janeiro de 2014, de [http://sgx.cdistore.com/ProductDetail/EC420NO2-SGX-Sensortech-Limited-formerly-e2v/333382/#.UvU7KPI\\_uPZ](http://sgx.cdistore.com/ProductDetail/EC420NO2-SGX-Sensortech-Limited-formerly-e2v/333382/#.UvU7KPI_uPZ)
- SGX Sensortech. (2014). Sensor selector. Obtido em 11 de setembro de 2014, de <http://www.sgxsensortech.com/sensor-selector/>
- Suriano, D., Prato, M., Cassano, G., & Penza, M. (2014). Air - Sensor box for air quality control measurements. Brindisi, Italy: ENEA.
- Tsujita, W., Yoshino, A., Ishida, H., & Moriizumi, T. (Outubro de 2005). Gas sensor network for air-pollution monitoring. *Sens. Actuators B Chem*. 110 (2), 304-311.
- Vaughn, D. L., Dye, T., Roberts, P., Ray, A., & DeWinter, J. (2010). Characterization of Low-Cost NO<sub>2</sub> Sensors. Petaluma: U.S. Environmental Protection Agency.
- WHO. (1999). Monitoring ambient air quality for health impact assessment. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe.
- WHO. (2011). World Health Statistics. Geneva. Switzerland: World Health Organization.
- Zappi, P., Bales, E., Park, J. H., Griswold, W., & Rosing, T. Š. (2012). The CitiSense Air Quality Monitoring Mobile Sensor Node. San Diego: University of California San Diego.