

João Miguel Barrote Lopes Leite

Aplicabilidade de sensores de baixo custo a redes de monitorização da qualidade do ar.



João Miguel Barrote Lopes Leite

Aplicabilidade de sensores de baixo custo a redes de monitorização da qualidade do ar.

Tese de Mestrado

Mestrado em tecnologias ambientais

Professor Doutor Paulo Gabriel Fernandes de Pinho

Engenheiro Bruno Filipe Lopes Garcia Marques



DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese às pessoas que cruzaram a minha vida;

Pelo conhecimento partilhado;

Pelo apoio incondicional;

Por tudo aquilo que sou;

Às minhas Mafaldas;

Aos meus pais e irmã;

À minha família;

Aos meus amigos.

RESUMO

A crescente consciencialização da comunidade internacional para a problemática das alterações climáticas, bem como o agravamento de patologias associadas à má qualidade do ar, levou a comunidade científica a repensar as suas políticas de controlo e monitorização da qualidade do ar, onde as atuais redes pontuais de malha pouco densa, compostas por estruturas de elevadas dimensões, elevados custos e elevados processos de manutenção e operacionalidade, *per si*, não se adequam à escala à qual serão exigidos resultados num futuro próximo.

Assim sendo, o paradigma da monitorização convencional e de referência (de acordo com métodos e equipamentos que cumprem todas as exigências normalizadas) está desta forma a mudar, tirando partido da evolução técnica de sensores de baixo custo, promovendo, por exemplo, a criação de novas redes de monitorização complementar, o controlo de emissões na fonte e o combate às emissões fugitivas, bem como a avaliação da qualidade do ar ao nível da microescala da exposição individual.

No entanto, surgem novos condicionalismos associados à dúbia qualidade dos dados e inexistência de regulamentação para a comercialização de sensores ou sistemas de monitorização de baixo custo, o que faz com que, praticamente na generalidade dos casos, se esteja a seguir o perigoso caminho da disponibilização de dados em quantidade, mas de fraca qualidade.

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento e avaliação de desempenho de um sistema de monitorização de ozono (O_3) e dióxido de azoto (NO_2) no ar ambiente utilizando sensores de baixo custo, com a capacidade de aquisição e partilha de dados em tempo real. A avaliação do desempenho do sistema de monitorização através da avaliação da sua sensibilidade (resposta a uma dada concentração de gás), da influência da sua resposta a variação controlada de condições ambientais de humidade relativa e temperatura e a avaliação do seu desempenho em situação real de monitorização da qualidade do ar.

A avaliação foi realizada através de múltiplos ensaios realizados em condições controladas, com vários sistemas de monitorização semelhantes compostos por elementos individuais distintos. Nos ensaios laboratoriais de determinação da sensibilidade, foi possível constatar que a totalidade dos sistemas de monitorização tiveram um bom desempenho em termos de tempos de resposta, estabilização de sinal e linearidade, quando testados com diferentes concentrações de gás (O_3 e NO_2) injetadas permitindo determinar um fator de sensibilidade (voltagem vs. concentração do gás). No entanto, verificou-se que o fator de sensibilidade de cada sistema de monitorização obtido nos ensaios de laboratório foi distinto do determinado pelo fabricante dos sensores eletroquímicos (especificações do mesmo quando estes foram adquiridos). O facto da sensibilidade do sistema de monitorização depender do sistema de aquisição e partilha de sinal para além da dependência do sensor electroquímico veio confirmar, a já esperada necessidade de efetuar a calibração para cada sistema de monitorização de forma individualizada.

Os ensaios laboratoriais para a determinação dos zeros de tensão de cada sistema de monitorização (voltagens gerada pelo eletrodo de trabalho e pelo eletrodo auxiliar do sensor eletroquímico quando o sistema de monitorização é exposto a concentrações nulas dos gases a que é reativo) e da influência da humidade relativa do ambiente em que os sistemas de monitorização se encontram, permitiram constatar que a mesma não influencia de forma significativa a resposta dos sistemas, podendo ser desprezada no cálculo da concentração do poluente.

No que respeita à avaliação da influência da temperatura ambiente nos zeros de tensão gerados pelos sistemas de monitorização foi possível concluir que, para temperaturas entre os 15°C e os 30°C, esta tem uma influência linear inversa nos zeros de tensão, isto é, à medida que sobe a temperatura o zero de tensão diminui. No caso dos sistemas de monitorização de NO₂, verificou-se uma maior dependência da temperatura, com a descida de 1°C a significar um acréscimo aproximado de 2mV na corrente gerada pelo eletrodo de trabalho.

A avaliação do desempenho dos sistemas de monitorização quando colocados em condições ambientais de temperatura e humidade relativa não controladas foi efetuada através de ensaios de determinação da concentração de O₃ e NO₂ no ar ambiente exterior.

Para o caso particular dos sensores do tipo Ox foi notória a boa resposta dos sensores avaliados, com as curvas de concentração a acompanharem o padrão traçado pelo método de referência tanto no ensaio de Fase 1 como Fase 2. Foi assim possível concluir que os níveis de concentração de O₃ obtidos, beneficiam significativamente com a correção dos zeros de tensão em função da temperatura, reduzindo o seu desvio, em termos médios 42% e 27%, fixando-se os desvios médios relativamente ao método de referência em -1% e 7%, %, para o Sistema 1 (Sensor OX 158) e para o Sistema 2 (Sensor OX 155), respetivamente.

Pelo contrário, no caso dos sensores do tipo NO₂ os resultados obtidos revelaram que os níveis de concentração de NO₂ obtidos em sensores do tipo NO₂, são prejudicados com a correção dos zeros de tensão em função da temperatura, aumentando o seu desvio, em termos médios 98% e 236%, fixando-se os desvios relativamente ao método de referência em 62% e 199%, para o Sistema 1 (Sensor NO₂ 515) e Sistema 2 (Sensor NO₂ 520), respetivamente.

No ensaio de Fase 2, foi possível constatar, essencialmente através da análise das dispersões obtidas, a dificuldade, por parte dos sensores NO₂ 515 e NO₂ 520, na determinação de NO₂ isoladamente (e respetiva blindagem ao O₃) como consta das especificações técnicas dos mesmos que se reflete em resultados, essencialmente, para concentrações baixas onde a dispersão revela uma elevada variabilidade de valores.

Foi ainda possível concluir sobre a necessidade de calibrações e ajuste de cada sistema produzido através de ensaios em contínuo, em ar ambiente, por ajuste com analisadores de referência, revelando-se insuficiente a simples calibração laboratorial.

ABSTRACT

The growing awareness of the international community to the climate change and the deterioration of conditions associated with poor air quality, led the scientific community to rethink its air quality monitoring policies where the current ad hoc networks mesh sparse, composed of higher dimensional, high costs and high maintenance processes and operation structures, does not fit the scale to which they will be required results in the near future.

Thus, the paradigm of conventional and reference monitoring is therefore to change, taking advantage of technical developments of low-cost sensors, providing, for example, the creation of new supplementary monitoring networks, emission control on the source and combating fugitive emissions as well as the assessment of air quality at a microscale level of individual exposure.

However, there are new constraints associated with dubious data quality and lack of regulations for the sensor or low-cost monitoring systems market, promoting the dangerous path of availability data in quantity but of poor quality.

The overall objective of this study was the development of an ozone (O₃) and nitrogen dioxide (NO₂) environmental monitoring system, low cost, with data processing and sharing in real time capability and subsequent evaluation of the variation of its sensitivity, weather variables such as relative humidity and temperature influence and evaluation of real air quality monitoring performance.

Laboratory evaluations to determine the new sensitivity of the systems, revealed that all the sensors obtained approximately the same answer in terms of signal stabilization, rise times and threshold formation to different concentrations of injected gas, however, there is a complete mismatch of the signals and corresponding concentrations obtained using factory base voltages and sensitivity's when compared with the ones determined after adjustment. This variability confirmed the widely expected need to perform calibration for each system individually.

In terms of evaluation of the influence of the relative humidity in the base voltage, it was found that, for the considered range, it does not significantly influence the output signal and may even be negligible.

As regards the evaluation of the influence of the sample temperature to the base voltage was possible to conclude that, for the considered range, this has an inverse linear influence on the base voltage signals, i.e., as the temperature rises our signals decreases for the two tested types of sensors and respective systems. In the case of NO₂ sensors, there is a larger temperature dependence, with the descent of approximately 1°C to mean an increase of 2mV in the work electrodes.

In real environmental air quality evaluation and comparison with reference methods the results were mixed.

For the particular case of the Ox-type sensors was a notoriously good response of the evaluated sensors, with the concentration curves to follow the pattern outlined by the reference method for Fase 1 and Fase 2 trials. It was therefore possible to conclude that the O₃ concentration levels obtained significantly benefit from correction of the base voltage as a function of temperature, reducing the gap, on average 42% and 27%, with average deviations from the reference method -1% and 7% for System 1 (Sensor OX 158) and System 2 (Sensor OX 155), respectively.

On the contrary, in the case of the NO₂ type sensors results showed that the NO₂ concentration levels obtained in NO₂-type sensors are impaired by correcting the zero voltage as a function of temperature, increasing the gap on average 98% and 236%, setting up relatively to the reference method with deviations of 62% and 199% for System 1 (Sensor NO₂ 515) and System 2 (Sensor NO₂ 520), respectively.

On Fase 2 trials, was possible to verify, essentially throughout data dispersion analysis, the difficulty of NO₂ type sensors, to determine NO₂ in isolation (and respective O₃ screening) as expected on they're data sheets. That phenomena reflects itself in the results, essential in lower concentrations were the dispersion reveals a huge variability of values.

It was even possible to conclude about the calibration and adjustment needs of each system produced, not just by laboratory calibration but throughout continuous trials in ambient air and with reference methods sensibility adjusts to lower the sampling error to a minimum.

PALAVRAS-CHAVE

Ozono;
Dióxido de azoto,
Sensores de baixo custo;
Monitorização ambiental;
Qualidade do ar;
Poluição atmosférica;
Redes de comunicação;
Integração de dados.

KEYWORDS

Ozone;
Nitrogen dioxide;
Low Cost sensors;
Environmental monitoring;
Air quality;
Atmospheric pollution;
Networks;
Data Integration.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Professor Doutor Paulo Gabriel Fernandes de Pinho, pelo incansável apoio, disponibilidade e energia contagiante que deposita numa contínua busca pelo conhecimento.

Ao coorientador, Engenheiro Bruno Filipe Lopes Garcia Marques, pela disponibilidade demonstrada no auxílio do desenvolvimento de hardware e software.

À Monitar – Engenharia do Ambiente, pela aposta e investimento na investigação.

Ao colega Gabriel Rodrigues pelo apoio constante no desenvolvimento da vertente eletrónica do projeto.

À família, pelo apoio incondicional durante toda esta etapa.

ÍNDICE

Dedicatória	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Palavras-chave.....	vii
Keywords.....	ix
Agradecimentos	xi
Índice	xiii
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xxiii
Abreviaturas e Siglas	xxv
Fórmulas Químicas.....	xxvii
1 Motivação, objetivos e organização	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Organização da Tese	3
2 Enquadramento.....	5
2.1 A poluição atmosférica.....	6
2.2 Uma problemática de saúde pública e ambiental	8
2.3 A monitorização da qualidade do ar.....	9
2.4 Introdução aos sensores de baixo custo.....	10
3 Sensores de baixo custo – Uma crescente realidade	13
3.1 Tipologias e tecnologias disponíveis.....	14
3.2 Aplicabilidade	15
3.2.1 Redes de monitorização complementar.....	16
3.2.2 Controlo das emissões na origem.....	17
3.2.3 Avaliação da exposição individual.....	18
3.3 Constrangimentos e dificuldades.....	20

3.3.1	Qualidade dos dados	21
3.3.2	Integração e disponibilização de dados	23
3.4	Oportunidades	25
4	Caso prático	27
4.1	Sensores eletroquímicos utilizados	28
4.1.1	Princípio de funcionamento	28
4.1.2	Características técnicas e de desempenho	29
4.1.3	Limitações.....	32
4.1.3.1	Sensibilidade cruzada a outros gases	32
4.1.3.2	Efeito da variação da temperatura.....	34
4.1.3.3	Efeito da variação da pressão	37
4.1.3.4	Efeito da variação da humidade relativa	38
4.2	Sistema desenvolvido	41
4.2.1	Hardware.....	41
4.2.2	Software	45
4.2.3	Custo	45
4.2.4	Esquema operacional	46
4.3	Métodos	47
4.3.1	Equipamentos utilizados	47
4.3.1.1	Analisador de Ozono.....	47
4.3.1.2	Analisador de dióxido de Azoto.....	48
4.3.1.3	Sistema de calibração	48
4.3.1.4	Câmara climática.....	50
4.3.2	Procedimento para determinação da sensibilidade	50
4.3.3	Procedimento para determinação de zeros de tensão	51
4.3.3.1	Avaliação da influência da temperatura e humidade relativa nos zeros de tensão	51
4.3.4	Avaliação da concentração de NO ₂ e O ₃ em ar ambiente exterior	52
4.3.5	Cálculo da concentração de O ₃ e NO ₂	53
4.4	Resultados.....	55
4.4.1	Determinação da sensibilidade	55

4.4.2	Zeros de tensão.....	62
4.4.2.1	Influência da temperatura e humidade relativa.....	62
4.4.3	Avaliação da resposta dos sistemas em ar ambiente exterior.....	67
4.4.3.1	Fase 1.....	68
4.4.3.2	Fase 2.....	74
5	Conclusão.....	83
	Referências.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Escalas espaciais e temporais da variabilidade de alguns constituintes atmosféricos. Fonte: (Aguiar, 2014)	7
Figura 2 – Exemplo esquemático de sensor de célula eletroquímica. Fonte: Adaptado de (Alphasense, 2013a)	14
Figura 3 – Exemplo esquemático de sensor semicondutor de óxido metálico. Fonte: Adaptado de (Bio Pro, 2009)	14
Figura 4- Exemplo de lacunas de dados de qualidade do ar medidos nas estações da Agência Portuguesa do Ambiente. Fonte: (APA, 2015a).....	17
Figura 5 – Protótipo do sistema de monitorização da qualidade do ar no exterior da biblioteca regional de Durhan. Fonte: (EPA, 2013e)	19
Figura 6 – Esquema de funcionamento do sistema “Village Green Project”. Fonte: (EPA, 2016)	20
Figura 7 – Requisitos de qualidade de dados, densidade da rede e custo de aplicação.....	21
Figura 8 - Fluxograma do protocolo de avaliação e calibração de sensores. Fonte: Adaptado (European Commission, 2013)	23
Figura 9 - Exemplo esquemático de sensor de célula eletroquímica do tipo B4. Adaptado de (Alphasense, 2013a)	28
Figura 10 – Resposta dos sensores OX – B421 entre 0 e 200ppb de O ₃ (Alphasense, 2015b).	30
Figura 11 – Resposta dos sensores OX – B421 a 50ppb de NO ₂ (Alphasense, 2015b).....	31
Figura 12 – Resposta dos sensores OX – B421 a variação entre 0 e 200ppb de NO ₂ (Alphasense, 2015b).....	31
Figura 13 – Resposta dos sensores NO ₂ – B42F entre 0 e 200ppb de NO ₂ (Alphasense, 2015c).	32
Figura 14 – Dependência da sensibilidade dos sensores OX – B421 à temperatura a 1ppm de O ₃ . (Alphasense, 2015b).....	34
Figura 15 – Variação da resposta ao zero do elétrodo de trabalho dos sensores OX – B421 de acordo com a alteração da temperatura (Alphasense, 2015b).	35
Figura 16 – Dependência da sensibilidade dos sensores OX – B421 à temperatura a 2ppm de NO ₂ . (Alphasense, 2015c).	35
Figura 17 – Dependência da sensibilidade dos sensores NO ₂ – B42F à temperatura a 2ppm de NO ₂ (Alphasense, 2015c).	36

Figura 18 – Variação da resposta ao zero do eléctrodo de trabalho dos sensores NO ₂ – B42F de acordo com a alteração da temperatura (Alphasense, 2015c).....	36
Figura 19 – Variação da resposta de um eléctrodo de H ₂ S a variações de pressão (Alphasense, 2013e).....	37
Figura 20 – Variação da resposta de um sensor (OX 155) à variação de pressão na membrana.	38
Figura 21 – Variação da resposta de um sensor à variação de humidade relativa (Alphasense, 2013e).....	39
Figura 22 – Variação da humidade relativa de equilíbrio do eletrólito em função da concentração de ácido sulfúrico (Alphasense, 2013f).	39
Figura 23 – Variação dos tempos de resposta de um sensor ao longo do processo de reequilíbrio (Alphasense, 2013f).	40
Figura 24 – Decaimento da sensibilidade ao longo de um processo de desidratação de um sensor (Alphasense, 2013f).	40
Figura 25 – Exemplo de linha de amostragem utilizada.....	41
Figura 26 – Placa ISB utilizada.....	42
Figura 27 – Exemplo de cluster de sensores utilizados.	42
Figura 28 – ADC utilizada na conversão dos dados.	43
Figura 29 – Sensor de temperatura utilizado.	43
Figura 30 – Bomba de diafragma utilizada.....	44
Figura 31 – Raspberry Pi 1 B+.	44
Figura 32 – Fonte de alimentação utilizada.	44
Figura 33 – Montagem completa de um sistema de amostragem.....	45
Figura 34 – Diagrama de funcionamento do sistema desenvolvido. A azul estão indicados os fluxos de ar amostrado, a preto a comunicação de dados e a vermelho a alimentação elétrica de cada componente.....	46
Figura 35 – Desenho esquemático do funcionamento do analisador Horiba APOA-370 (HORIBA, Ltd., 2009).....	47
Figura 36 – Desenho esquemático do funcionamento do analisador Environnement S.A. AC32M (Environnement S.A., 2012).	48
Figura 37 – Desenho esquemático do funcionamento do sistema de calibração LNI SONIMIX 6000C2 (LN INDUSTRIES SA, 2001).	49
Figura 38 – Câmara climática aralab Fitoclima.	50

Figura 39 – Desenho esquemático do circuito montado para a determinação da nova sensibilidade dos sensores e sistemas testados.....	51
Figura 40 – Desenho esquemático do circuito montado para a avaliação da influência da temperatura e humidade relativa nos zeros de tensão dos sistemas testados.....	52
Figura 41 – Desenho esquemático do circuito montado para a avaliação das concentrações de NO ₂ e O ₃ em ar ambiente exterior.	53
Figura 42 – Representação gráfica dos resultados, em tensão (mV), obtidos pelos sistemas relativos aos sensores de tipo Ox.....	55
Figura 43 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos com o sistema 1 contendo o sensor Ox 158 utilizando dados do fabricante.	56
Figura 44 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos pelo sistema 2 contendo o sensor Ox 155 utilizando dados do fabricante.	56
Figura 45 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão do sistema contendo o sensor Ox 158.....	57
Figura 46 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão do sistema contendo o sensor Ox 155.....	57
Figura 47 – Representação gráfica dos resultados, em tensão (mV), obtidos nos sistemas relativos aos sensores de tipo NO ₂	58
Figura 48 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos com o sistema 1 contendo o com sensor NO ₂ 515 utilizando dados do fabricante.	59
Figura 49 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos com o sistema 2 contendo o sensor NO ₂ 520 utilizando dados do fabricante	59
Figura 50 – Representação gráfica dos resultados, em tensão (mV), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão dos sistema, relativos aos sensores de tipo NO ₂	60
Figura 51 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão dos sistema 1 contendo o sensor NO ₂ 515.	60
Figura 52 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão dos sistema 2 contendo o sensor NO ₂ 520.	61
Figura 53 – Representação gráfica da variação dos sinais de V ₀ (mV) do sistema 1 contendo o sensor Ox 158 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.....	62
Figura 54 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V ₀ (mV) do sensor Ox 158 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).....	63
Figura 55 – Representação gráfica da variação dos sinais de V ₀ (mV) do sistema 2 contendo o sensor Ox 155 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.....	63

Figura 56 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor Ox 155 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).....	64
Figura 57 – Representação gráfica da variação dos sinais de V0 (mV) do sistema 1 contendo o sensor NO2 515 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.	65
Figura 58 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sistema 1 contendo o sensor NO2 515 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).....	65
Figura 59 – Representação gráfica da variação dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor NO2 520 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.	66
Figura 60 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor NO2 520 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).....	66
Figura 61 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de O ₃ +NO ₂ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.	68
Figura 62 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.	69
Figura 63 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de O ₃ +NO ₂ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.....	69
Figura 64 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.....	70
Figura 65 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.	71
Figura 66 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.	71
Figura 67 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.....	72
Figura 68 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.....	72
Figura 69 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158).....	75
Figura 70 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO ₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).	75

Figura 71 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO ₂ efetuada utilizando a concentração obtida no sensor NO ₂ 515).	76
Figura 72 – Análise de dispersão dos valores octo-horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO ₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).....	76
Figura 73 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155)	77
Figura 74 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO ₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).....	77
Figura 75 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO ₂ efetuada utilizando a concentração obtida no sensor NO ₂ 520).	78
Figura 76 – Análise de dispersão dos valores octo-horários de concentração de O ₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO ₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).....	78
Figura 77 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor NO ₂ 515)	79
Figura 78 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor NO ₂ 515) em função dos resultados obtidos no analisador de referência.	80
Figura 79 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor NO ₂ 520)	80
Figura 80 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de NO ₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor NO ₂ 520) em função dos resultados obtidos no analisador de referência.	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tipo, fontes e valores limite dos poluentes O ₃ e NO ₂ de acordo com definido no Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro.....	7
Tabela 2 – Principais efeitos na saúde, ambiente e clima dos poluentes atmosféricos avaliados. Fonte: (EEA, 2012)	8
Tabela 3 - Aplicabilidade de sensores de baixo custo (EPA, 2013d).....	11
Tabela 4 – Exemplos de projetos e respetivas plataformas de partilha de dados de sistemas de monitorização ambiental da qualidade do ar de baixo custo.	11
Tabela 5 - Principais características e limitações das diferentes tipologias de sensores. Fonte: Adaptado de (White, et al., 2012).....	15
Tabela 6 – Principais características técnicas e de desempenho dos sensores utilizados (Adaptado de (Alphasense, 2015b) e (Alphasense, 2015c))	29
Tabela 7 – Sensibilidade cruzada a outros gases dos sensores utilizados (Adaptado de (Alphasense, 2015b) e (Alphasense, 2015c)).	33
Tabela 8 – Efeitos da variação da temperatura na resposta dos sensores utilizados (Adaptado de (Alphasense, 2015b) e (Alphasense, 2015c)).	34
Tabela 9 – Custos globais por sistema.....	45
Tabela 10 – Variação dos zeros de tensão e sensibilidades após ajuste.....	61
Tabela 11 – Formulas de cálculo dos zero de tensão em função da temperatura.....	67
Tabela 12 – Concentrações médias diárias de ozono (µg/m ³) obtidas no ar ambiente.	73
Tabela 13 - Concentrações médias diárias de dióxido de azoto (µg/m ³) obtidas no ar ambiente.	73
Tabela 14 – Desvios obtidos em relação aos valores obtidos através dos métodos de referência para os sensores testados.	73
Tabela 15 – Variação das sensibilidades após ajuste nas diferentes fases de ensaio.	74

ABREVIATURAS E SIGLAS

ADC	Analog-to-digital converter
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
Aux	Eléctrodo auxiliar
CCDR	Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional
COV	Composto orgânico volátil
EC	Célula eletroquímica
EEA	Agência Europeia do Ambiente
EPA	United States Environmental Protection Agency
UE	União Europeia
Hr	Humidade relativa
ISB	Placa de aquisição individual
kPa	kilopascal
MEMS	Sistemas micro eletromecânicos
min	Minutos
MOS	Semicondutor de óxido metálico
mV	milivolts
nA	Nanoampere
NAS	National Academy of Sciences
°C	Graus Celsius
PAHs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PM	Matéria particulada
PM ₁₀	Partículas de diâmetro inferior a 10 micrómetros (µm)
PM _{2,5}	Partículas de diâmetro inferior a 2,5 micrómetros (µm)
ppb	Partes por bilião
ppm	Partes por milhão
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon)
R ²	Coefficiente de correlação
Ref	Referência
SoC	Modelo de chip único
UV	Ultravioleta
VDC	Corrente contínua
We	Eléctrodo de trabalho

FÓRMULAS QUÍMICAS

As	Arsénio
C ₂ H ₄	Etileno
C ₆ H ₆	Benzeno
Cd	Cádmio
Cl ₂	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrogénio
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
Hg	Mercúrio
NH ₃	Amónia
Ni	Níquel
NO	Óxido de azoto
NO ₂	Dióxido de azoto
NO _x	Óxidos de Azoto
O ₂	Oxigénio
O ₃	Ozono
Pb	Chumbo
SO ₂	Dióxido de enxofre

1 MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A crescente consciencialização da comunidade internacional para a problemática das alterações climáticas, bem como o agravamento de patologias associadas à má qualidade do ar, levou a comunidade científica a repensar as suas políticas de controlo e monitorização da qualidade do ar, por forma a melhor entender os fenómenos da poluição atmosférica, a sua interação com a saúde e colocar em prática novas formas de mitigação da mesma.

Redes pontuais de malha pouco densa, localizadas a dezenas ou até mesmo centenas de quilómetros dos locais a caracterizar, compostas por estruturas de elevadas dimensões, elevados custos e elevados processos de manutenção e operacionalidade, *per si*, não se coadunam à escala à qual serão exigidos resultados num futuro próximo.

O paradigma da monitorização convencional e de referência, realizada de acordo com métodos e equipamentos que cumprem com as exigências definidas em normas estabelecidas (que no caso de Portugal são as normas europeias, EN, definidas na Directiva n.º 2008/50/CE), está desta forma a mudar, essencialmente tirando partido da evolução técnica de sensores de baixo custo (assim designados pelo facto de apresentarem um custo, comparativamente com os analisadores de referência, bastante mais reduzido), mais portáteis, sensores que quando integrados em sistemas de monitorização podem fornecer dados de alta resolução temporal. Estes sensores permitem o desenvolvimento de analisadores promovendo, por exemplo, a criação de novas redes de monitorização complementar, o controlo de emissões na fonte e o combate às emissões fugitivas, bem como a avaliação da qualidade do ar ao nível da microescala da exposição individual.

No entanto, foram constatados alguns constrangimentos de ordem técnica e prática nesta fase de desenvolvimento, que assentam essencialmente em dois pontos fundamentais:

1. À dúvida qualidade de dados obtidos nesse tipo de sensores (seja por incapacidade técnica ou por falha na manipulação dos mesmos) e inexistência de regulamentação para a comercialização de sensores ou sistemas de sensores de baixo custo de monitorização da qualidade do ar de acordo com a finalidade a que se destinam;
2. Às dificuldades atuais na uniformização e integração dos dados obtidos.

Destas lacunas, e uma vez que dados de fraca qualidade ou qualidade desconhecida são menos úteis do que inexistência total dos mesmos, é possível concluir que os esforços atuais devem caminhar para a validação, teste e calibração de sensores ou sistemas de sensores de baixo custo e a sua aprovação quanto à real aplicabilidade na monitorização ambiental da qualidade do ar.

Esta premissa serviu de base e fundamento ao caso prático em que assenta a presente Tese de Dissertação. Uma avaliação laboratorial (em ambiente controlado) e ambiente exterior não controlado, de um sistema de monitorização de O₃ e NO₂ no ar ambiente utilizando sensores de baixo custo e com a capacidade de aquisição e partilha de dados em tempo real na tentativa da sua validação para posterior aplicação em conceito real de monitorização da qualidade do ar de cariz indicativo.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento e teste de um sistema de monitorização de O₃ e NO₂ no ar ambiente utilizando sensores de baixo custo e com a capacidade de aquisição e partilha de dados em tempo real.

Em termos específicos, procuraram-se atingir os seguintes resultados:

- Integração do hardware e software necessário à complementação dos sensores eletroquímicos de O₃ e NO₂, desenvolvendo um sistema de monitorização, aquisição e partilha de dados;
- Avaliar a sensibilidade (voltagem gerada vs. concentração do poluente no ar ambiente) dos sistemas desenvolvidos;
- Avaliar a influência da temperatura e humidade relativa do ambiente a que os sistemas de monitorização estão expostos, na voltagem gerada pelos elétrodos de trabalho e auxiliar do sensor eletroquímico quando o sistema de monitorização é exposto a concentrações nulas dos gases a que este é reativo (zeros de tensão).
- Avaliação do desempenho dos sistemas de monitorização quando colocados em condições ambientais de temperatura e humidade relativa não controladas, através de ensaios de determinação da concentração de O₃ e NO₂ no ar ambiente exterior.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A presente Tese é dividida por 5 capítulos nos quais é efetuada uma primeira abordagem genérica a temas como a poluição atmosférica e subsequentes problemáticas associadas à fraca qualidade do ar, a temática da monitorização ambiental, os sistemas e técnicas de monitorização de baixo custo e uma abordagem mais prática onde se insere o caso de estudo avaliado.

Assim, a presente Tese é organizada da seguinte forma:

- Capítulo 1 – É feita uma introdução ao trabalho em causa, onde é apresentada o motivo da elaboração do presente estudo, bem como os objetivos propostos.
- Capítulo 2 – É efetuado um enquadramento geral ao tema. Constitui abordagem genérica aos temas que servirão de base ao caso de estudo.
- Capítulo 3 – É avaliado o estado da arte no que respeita a sensores de baixo custo utilizados para a determinação da concentração de poluentes atmosféricos no ar ambiente, apresentando-se pontos fortes e fracos dos mesmos e oportunidades de melhoria identificadas.
- Capítulo 4 – Corresponde ao caso de estudo ou caso prático proposto nos objetivos iniciais. Inclui vertente mais prática e de ensaio da presente tese, com ensaios laboratoriais e ensaios de campo, e respetiva análise e discussão dos resultados.
- Capítulo 5 – Capítulo final, de síntese conclusiva dos resultados obtidos e respetivas sugestões e oportunidades para trabalhos futuros.

2 ENQUADRAMENTO

Tendo em vista a proteção da saúde humana e o ambiente na sua globalidade, e dada a crescente consciencialização das entidades governamentais e não-governamentais das subseqüentes problemáticas que advêm dos fracos índices da qualidade do ar nas cidades, a Diretiva n.º 2008/50/CE (transposta para a ordem jurídica nacional pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, que agregou ainda a quarta Diretiva filha (Diretiva 2004/107/CE, de 15 de Dezembro)), contemplada com a Diretiva n.º 2007/2/CE, definiram as estratégias a adotar na gestão do ar, promovendo a disponibilização de informação de natureza espacial, utilizável na formulação, implementação e avaliação das políticas ambientais da União Europeia, considerando, entre outros, os seguintes pontos: (Martinho, 2014)

- É importante normalizar as técnicas de medição e definir critérios de aceitação de resultados para avaliar a qualidade do ar ambiente, de acordo com o nível de rigor exigido aquando da definição da finalidade de medição;
- 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 em monitorizações complementares às redes de monitorização de referência;
- A necessidade de adaptar os procedimentos de fornecimento de dados, avaliação e comunicação da qualidade do ar, a fim de permitir que os desenvolvimentos de novas tecnologias de informação sejam utilizados como principais ferramentas para tornar essa informação disponível em tempo real e por forma a complementar a escassez de dados obtidos através da rede de monitorização de referência;
- Garantir uma correta gestão e disponibilização de dados e informação geográfica de acordo com princípios e regras comuns estabelecidas para cada uma das cinco

componentes das infraestruturas de informação geográfica prevista na Diretiva: metadados, especificações de dados, serviços de rede, partilha de dados e monitorização, assegurando, desta forma, que a totalidade dos dados espaciais dos Estados Membros são compatíveis e utilizáveis na Comunidade em contexto transfronteiriço.

Deste modo, e com o crescente desenvolvimento e adaptação de sensores de baixo custo (outrora utilizados em monitorizações contínuas de processos industriais) na monitorização de qualidade do ar ambiente, devido aos seus custos reduzidos e elevada autonomia energética, vislumbra-se uma alteração radical no conceito de monitorização da qualidade do ar tal qual a conhecemos.

2.1 A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição atmosférica consiste numa mistura complexa de diferentes compostos químicos, material biológico ou até mesmo energia sob a forma de partículas sólidas (numa diversa gama de dimensões), aerossóis e gases, em níveis anormais, emitidos por uma ampla variedade de fontes antropogénicas e naturais, suscetíveis de causar alteração das características físicas, químicas e biológicas normais da atmosfera, causando impacto a níveis ambientais ou na saúde.

Exemplos de fontes antropogénicas de poluição incluem centrais de geração energética, veículos automóveis alimentados por motor de combustão, indústria primária e instalações de extração de petróleo e produção de gás, enquanto as fontes naturais incluem os incêndios florestais, tempestades de areia e erupções vulcânicas, entre outros (EEA, 2013).

Alguns poluentes, denominados poluentes primários, como matéria particulada (PM), monóxido de carbono (CO), NO₂, dióxido de enxofre (SO₂), e chumbo (Pb), são emitidos diretamente da fonte. Outros, também conhecidos como poluentes secundários são formados por reações químicas e são frequentemente encontradas a jusante do sentido do vento, este grupo inclui, por exemplo, o O₃ (EPA, 2013c) (EPA, 2009).

É fundamental entender que, para fazer uma correta avaliação da quantidade de um determinado poluente atmosférico presente no ar, é necessário compreender efetivamente qual a sua fonte ou origem e a sua gama de concentrações ou limites regulamentares. A Tabela 1 sumariza, para o conjunto de poluentes alvo de análise no presente trabalho de tese de mestrado (NO₂, O₃), informação relevante na deteção desses mesmos poluentes no ar ambiente.

Tabela 1 - Tipo, fontes e valores limite dos poluentes O₃ e NO₂ de acordo com definido no Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro.

Poluente	Tipo	Fontes/Origem	Valor limite
O ₃	Secundário	Poluente secundário, formado através da reação de óxidos de azoto ou compostos orgânicos voláteis sob ação da radiação UV.	180 µg/m ³ (Limiar de Informação)
			240 µg/m ³ (Limiar de alerta)
NO ₂	Primário e Secundário	Processos de combustão de combustíveis fósseis.	Valor Horário 200 µg/m ³ (valor a não exceder mais de 18 vezes por ano civil)
			400 µg/m ³ (valor limiar de alerta)
			Ano Civil 40 µg/m ³

É ainda importante conhecer que, as concentrações de poluentes transportados pelas massas de ar podem variar significativamente ao longo do espaço e do tempo por causa de variações nas emissões locais, proximidade das fontes, e condições meteorológicas. O tempo de vida que um determinado poluente permanece na atmosfera depende da sua reatividade com outras substâncias e a sua tendência para se depositar sobre uma superfície de acordo com a sua forma (por exemplo química) e condições meteorológicas (temperatura, radiação solar, precipitação e velocidade do vento), podendo estes apresentar tempos de vida útil na atmosfera curtos (horas ou dias) a longos (anos) (WHO, 2005).

A Figura 1 apresenta de forma esquemática, as escalas espaciais e temporais da variabilidade de alguns constituintes atmosféricos.

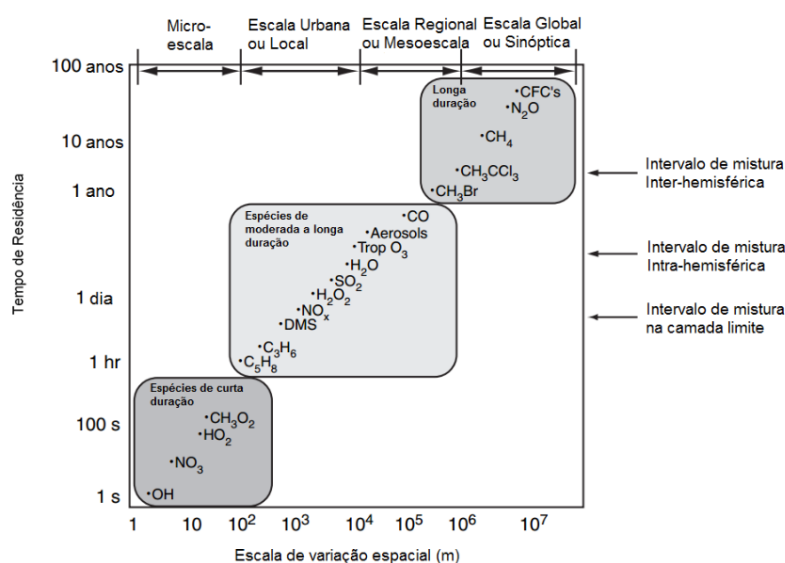


Figura 1 - Escalas espaciais e temporais da variabilidade de alguns constituintes atmosféricos.

Fonte: (Aguiar, 2014)

2.2 UMA PROBLEMÁTICA DE SAÚDE PÚBLICA E AMBIENTAL

É uma realidade que a qualidade do ar ambiente interior e exterior afeta direta e indiretamente a nossa saúde, qualidade de vida, de trabalho e o meio ambiente em geral.

Numerosos estudos revelam uma ampla gama de relações causa-efeito da qualidade do ar sobre a saúde e o bem-estar do indivíduo, como é o caso do estudo do impacto da qualidade do ar durante os Jogos Olímpicos de Atlanta em termos cardiovasculares e respiratórios (Peel, Klein, Flanders, Mulholland, & Tolbert, 2010) ou o estudo da relação entre os níveis de partículas na atmosfera e a esperança média de vida nos Estados Unidos (Pope, Ezzati, & Dockery, 2009). Efeitos nocivos para a saúde associados com a exposição a contaminantes no ar incluem a diminuição da função pulmonar, agravamento de doenças cardiorrespiratórias, aumento da incidência e gravidade da asma entre uma variedade de outros processos inflamatórios e alérgico-imunológicos, comprovando que um vasto leque de poluentes atmosféricos tem o potencial de impacte nas nossas vidas, incluindo interações nocivas com a flora, causando problemas de saúde, diminuindo a visibilidade ou afetando as condições climáticas globais (EEA, 2014) (EPA, 2008).

Os efeitos nocivos resultantes da exposição a vários poluentes atmosféricos podem ser observados a curto prazo (horas ou semanas) ou após exposições de longa duração (meses ou anos). A poluição atmosférica também pode causar danos ambientais, incluindo alterações climáticas, chuvas ácidas, neblinas, etc. A Tabela 2 resume alguns dos efeitos mais comuns que os principais poluentes atmosféricos têm na saúde, bem como alguns efeitos climáticos e ambientais.

Tabela 2 – Principais efeitos na saúde, ambiente e clima dos poluentes atmosféricos avaliados. Fonte: (EEA, 2012)

Poluente	Efeitos na Saúde	Efeitos no ambiente/climáticos
O ₃	Pode desencadear uma série de problemas de saúde, incluindo dores no peito, tosse, irritação na garganta e congestão, podendo evoluir para bronquite, enfisema e asma. O ozono troposférico também pode reduzir a função pulmonar e inflamar a pleura. A exposição repetida pode danificar permanentemente o tecido pulmonar.	Danos na vegetação ferindo as folhas, reduzindo a fotossíntese, prejudicando a reprodução e o crescimento vegetativo, e diminuindo a produtividade das culturas. Pode levar à alteração da estrutura do ecossistema, reduzir a biodiversidade, e diminuir a absorção de dióxido de carbono (CO ₂). O ozono é um gás de efeito estufa, que contribui para o aquecimento da atmosfera.
NO ₂	Agrava os sintomas respiratórios, e aumenta a suscetibilidade à infeção respiratória.	Poluente acidificante, envolvido em fenómenos naturais como as chuvas ácidas, as quais acidificam os meios naturais e atacam quimicamente algumas estruturas, bem como tecidos vegetais

2.3 A MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (United States Environmental Protection Agency (EPA)) identificou e classificou os seis poluentes atmosféricos mais comuns (“Six Common Air Pollutants”), como poluentes preocupantes devido ao seu impacto na saúde e no ambiente. Esses poluentes são o O₃, PM, CO, NO₂, SO₂, e o Pb (EPA, 2014b).

Na União Europeia (EU), essa classificação foi um pouco mais além, incluindo ainda o C₆H₆, arsénio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) na lista dos mais preocupantes, com a publicação das Diretivas 2008/50/CE, de 21 de Maio e 2004/107/CE, de 15 de Dezembro, transpostas para ordem jurídica Nacional pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro que estabelece os objetivos de qualidade do ar de acordo com as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial de Saúde, destinados a preservar a qualidade do ar ambiente e a melhorá-la.

Para avaliar com exatidão estes poluentes chave e verificar se a qualidade do ar nos mais diversos locais da zona Euro cumpre as mais diversas normas e diretrizes em termos de saúde pública, foram desenvolvidas extensas redes de monitorização de referência por toda a UE.

Essa mesma rede, apesar de contar já com mais de 7500 estações que registam e transmitem medições efetuadas, armazenando todos os dados obtidos por toda a rede numa base de dados da qualidade do ar denominada “AirBase” da responsabilidade da Agência Europeia do Ambiente (EEA), já complementada com as plataformas de informação ao público “Air Quality in Europe” (<http://www.airqualitynow.eu>) e o “Air Quality e-Reporting from EEA Member Countries” (<http://maps.eea.europa.eu/Hub/AirQuality/>) onde algumas dessas estações disponibilizam os seus dados em tempo real, é ainda bastante insuficiente para servir de base ao estudo da qualidade do ar, sendo essas lacunas colmatadas com dados obtidos através de imagens de satélite, estimativas de emissões produzidas por grandes unidades industriais (28000 unidades industriais na zona Euro efetuam um registo de poluentes à escala Europeia) e modelos de qualidade do ar (EEA, 2013).

Em Portugal, a rede de monitorização atual é composta por 69 estações de monitorização da qualidade do ar ativas (dados de 2015), localizadas essencialmente junto da zona metropolitana do Porto e Lisboa, bem como outros centros urbanos de elevada densidade populacional ou industrial, com maior incidência no litoral do território continental. Essa rede é da responsabilidade regional das Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) e encontra-se sob tutela da Agência Portuguesa do Ambiente (APA). É composta por analisadores que utilizam métodos referência ou métodos equivalentes, de acordo com o estipulado no Anexo VII do Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro (em alguns dos casos, uma vez que a maioria dos analisadores são obsoletos e não cumprem as exigências normativas atuais) e requer instrumentação bastante complexa, onerosa e um extenso conjunto de procedimentos para atender aos requisitos normativos de precisão por forma a assegurar que a qualidade dos dados é suficiente para o fim a que estes se destinam (APA, 2015b).

Estes inúmeros requisitos, como por exemplo, calibração, manutenção, auditoria, validação de dados, ajudam a assegurar a qualidade na recolha de dados, sendo a qualidade global e credibilidade das medições determinadas tanto pelo tipo de instrumento como pela operacionalidade do mesmo. No entanto, este tipo de abordagens para monitorizar a qualidade do ar utilizando equipamentos tão dispendiosos, complexos e fixos, limitam a quantidade, frequência e acesso à recolha de dados (e.g. Chow, 2012).

2.4 INTRODUÇÃO AOS SENSORES DE BAIXO CUSTO

O paradigma da monitorização da qualidade do ar convencional e de referência está a mudar com a materialização de sensores de baixo custo (assim designados pelo facto de apresentarem um custo de produção reduzido), mais portáteis, sensores que quando integrados em sistemas de monitorização podem fornecer dados de alta resolução temporal. Este fenómeno está a promover uma excelente oportunidade para o desenvolvimento de analisadores que possam vir a ser adquiridos pelas pessoas “comuns” para uma ampla gama de aplicações em complemento a monitorizações de referência ou regulamentares tradicionais (*vide* Tabela 3) à semelhança do que ocorreu com o desenvolvimento de equipamentos de medição de parâmetros meteorológicos tais como temperatura e humidade relativa. Esses atributos proporcionam oportunidades para aumentar a gama e capacidades de monitorização da poluição atmosférica oferecendo ferramentas para novas aplicações de monitorização da qualidade do ar. Sensores que, aliados aos avanços na área da programação, computação e novas tecnologias da comunicação irão fornecer uma crescente disponibilização e acessibilidade de dados. Alguns sensores estão já disponíveis para monitorizar uma gama de poluentes atmosféricos, mas os avanços não tendem em cessar e novos sensores vão surgindo, na tentativa de colmatar as lacunas dos seus antecessores.

Tabela 3 - Aplicabilidade de sensores de baixo custo (EPA, 2013d).

Aplicação	Descrição	Exemplos
Pesquisa	Estudos científicos destinados à descoberta de novas informações sobre a poluição do ar.	Uma rede de sensores de qualidade do ar é usada para medir a variação de partículas através de um campus universitário.
Monitorização de exposição individual	Acompanhamento da qualidade do ar a que um único indivíduo é exposto ao fazer as atividades normais.	Um indivíduo com uma condição clínica sensível à poluição atmosférica usa um sensor para identificar quando e onde está exposto aos poluentes potencialmente nocivos.
Rede de monitorização complementar	Utilização de sensores por forma a complementar medições de referência.	Colocação de sensores em conjunto com redes de monitorização de referência por forma a “apertar” a malha de análise.
Identificação e caracterização de fontes	Identificação de possíveis fontes de emissão desconhecidas.	Um sensor é colocado na direção do vento de uma unidade industrial para monitorizar variações nas concentrações de poluentes atmosféricos ao longo do tempo
Educativa	Utilização de sensores em ambientes educacionais para a ciência, tecnologia, engenharia e matemática.	Os sensores são fornecidos aos estudantes para monitorizar e compreender os problemas de qualidade do ar.
Informativa	Utilização de sensores para a consciencialização informal da qualidade do ar.	Um sensor é usado para comparar a qualidade do ar em casa ou no trabalho, no carro, ou na escola dos filhos.

Assim, e com a crescente informação em termos de poluição atmosférica à população em geral e o aumento de casos de asma e outras condições de saúde associadas à poluição atmosférica, verificou-se um aumento na procura de soluções de monitorização/informação ao utilizador final em termos do ar que respiramos. Como consequência, o surgimento de empresas/projetos a desenvolver equipamentos utilizando sensores de baixo custo foi elevada e mesmo antes dos sensores serem devidamente caracterizados quanto ao seu desempenho, já os equipamentos estão a ser comercializados e os seus dados são recolhidos e partilhados em plataformas. Alguns exemplos de projetos e respetivas plataformas já existentes podem ser consultados na Tabela 4.

Tabela 4 – Exemplos de projetos e respetivas plataformas de partilha de dados de sistemas de monitorização ambiental da qualidade do ar de baixo custo.

Projeto	Plataforma
myairbase	http://elm.perkinelmer.com
Citi-Sense	http://www.citi-sense.eu/
EuNetAir	http://www.eunetair.it
Air Quality Egg	http://airqualityegg.com/
World Air Quality Index	http://aqicn.org/
AirCasting	http://aircasting.org
AirSensa	http://www.airsensa.org
Smart Citizen	https://smartcitizen.me
BreezoMeter	https://breezometer.com

CAPÍTULO 2

ENQUADRAMENTO

No entanto, os desafios atuais, no que ao uso de equipamentos utilizando sensores de baixo custo e à utilização dos dados gerados diz respeito, prendem-se essencialmente à qualidade dos dados gerados e aos perigos que a utilização da informação errada acarreta.

Requisitos de desempenho de um determinado sensor diferem de acordo com a sua aplicação. A qualidade de uma medição é ditada pelo desempenho de base do sensor, os componentes de conversão e processamento do sinal, as condições ambientais da sua operação, e a forma como as suas medições são analisadas. Compreender os pontos fortes e limitações de um sistema de monitorização utilizando um sensor de baixo custo para caracterização da qualidade do ar é importante para entender até onde os seus resultados podem ser utilizados.

3 SENSORES DE BAIXO CUSTO – UMA CRESCENTE REALIDADE

A atual mudança de paradigma no que respeita ao controle da poluição atmosférica, como foi anteriormente referido, está a ser catalisada pelos recentes avanços em várias áreas de engenharia eletrotécnica que incluem (White, et al., 2012):

- Técnicas de micro-fabricação e desenvolvimento de nano materiais;
- Sistemas micro eletromecânicos (MEMS), capazes de incorporar elementos microfluídicos, óticos e de nanotubos;
- Sistemas de comunicação eficientes e circuitos de sensores com baixos consumos energéticos;
- Avanços na capacidade e poder computacional adequados para lidar com bases de dados extremamente grandes (capazes de manusear, ler e calcular alguns terabytes de informação em poucos segundos) tornando fácil a sua utilização e visualização.

A utilização de analisadores de qualidade do ar utilizando sensores de baixo custo aumentou, ainda, consideravelmente, devido à crescente disponibilidade de redes sem fio (Wi-Fi), que permitiu a comunicação entre redes dispersas de equipamentos, bem como serviços Web de programação na nuvem, como por exemplo o Xively (<https://xively.com/>), que permitem o acesso à informação em tempo real a um amplo espectro de utilizadores, bem como a sua integração sem recurso a espaço físico de armazenamento de dados. A combinação desses avanços está a impulsionar o desenvolvimento de analisadores de qualidade do ar utilizando sensores de baixo custo, de pequenas dimensões e sua crescente produção em massa.

3.1 TIPOLOGIAS E TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS

De uma forma genérica, os sensores/detetores utilizados no âmbito da monitorização da qualidade do ar podem ser divididos em duas categorias principais: aqueles que medem a concentração de espécies químicas na sua fase gasosa e os que medem tanto concentrações mássicas de PM como várias propriedades dessas mesmas partículas (como por exemplo, dispersão ou absorção).

Todos os analisadores de qualidade do ar consistem de alguns elementos básicos, que incluem:

- Um sistema de aspiração;
- O elemento sensor propriamente dito que reage com a espécie de interesse e varia com a massa de poluente num dado volume de ar ao qual é exposto;
- O transdutor que converte as respostas em sinais elétricos;
- A capacidade de armazenamento de dados ou envio para um dispositivo de comunicação;
- Uma fonte de energia (por exemplo, transformador, bateria ou sistema captação de energia solar).

A maioria dos sensores, disponíveis no mercado, para a determinação de poluentes atmosféricos são baseados em dois princípios fundamentais, aqueles que dependem de interações entre o material de deteção (por exemplo uma célula eletroquímica (Figura 2) ou semicondutor de óxido metálico (Figura 3)) e os componentes em fase gasosa, tais como NO₂, o O₃, CO, e compostos orgânicos voláteis (COV) e aqueles que medem através da capacidade de absorção de luz no visível, infravermelhos ou ultravioleta, ou por quimiluminescência, já as massas de PM podem ser ainda medidas diretamente por mudanças na frequência de um elemento sensor oscilante ou indiretamente através de métodos de dispersão luminosa (Paprotny, Doering, Solomon, White, & Gundel, 2013).

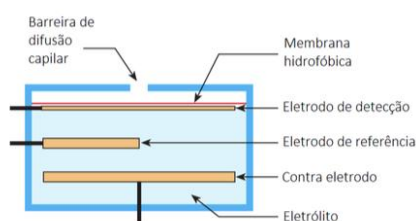


Figura 2 – Exemplo esquemático de sensor de célula eletroquímica. Fonte: Adaptado de (Alphasense, 2013a)

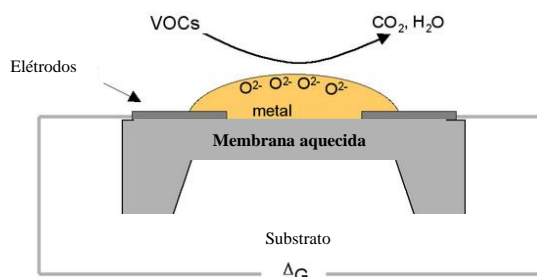


Figura 3 – Exemplo esquemático de sensor semicondutor de óxido metálico. Fonte: Adaptado de (Bio Pro, 2009)

3.2 APLICABILIDADE

A Tabela 5 apresenta um breve resumo das características gerais de tipologias de sensores de gases e partículas disponíveis ou em desenvolvimento e as suas principais limitações detetadas, apesar da notória escassez de informação, quase generalizada, no que diz respeito às reais capacidades técnicas dos sensores de baixo custo.

Tabela 5 - Principais características e limitações das diferentes tipologias de sensores. Fonte: Adaptado de (White, et al., 2012)

Poluente	Pontos Fortes	Limitação n.º1	Limitação n.º2	Limitação n.º3
Célula eletroquímica (EC)				
CO	- Baixo custo;	- Interferências cruzadas com outros compostos como CO, O ₃ , NO ₂ e COV;	- Desvio;	--
O ₃	- Baixo consumo;		- Necessidade de frequente calibração;	
NO ₂	- Pequenas dimensões;			
	- Maior sensibilidade que sensores do tipo MOS.	- Sensibilidade a alterações de temperatura.		
Semicondutor de óxido metálico (MOS)				
CO	- Baixo custo;	- Sensibilidade a alterações de temperatura, pressão e humidade relativa;	- Elevados consumos energéticos;	- Menor sensibilidade que os sensores do tipo EC.
O ₃	- Pequenas dimensões;		- Fragilidade de materiais;	
NO ₂	- Tempos de vida de 1 ou 2 anos.	- Sensibilidade cruzada.		
Absorção por Infravermelhos não dispersiva (4,26 µm)				
CO ₂	- Compacto;	- Sensibilidade depende diretamente do comprimento de percurso.	- Dificuldades de calibração.	- Problemas de autocalibração em sensores de feixe simples.
	- Estabilidade a alterações de temperatura e humidade relativa;			
Absorção Ultravioleta (256 nm)				
O ₃	- Exatidão;	- Dimensões.	- Sensibilidade a alterações de humidade relativa.	- Custo.
	- Estabilidade a alterações de pressão.			
Propriedades das partículas				
Dispersão Luminosa	- Pequenas dimensões;	- Incapaz de determinar massas diretamente.	- Incapaz de medir partículas ultrafinas.	--
	- Baixo custo, comercialmente disponíveis.			
Absorção Luminosa	- Existência de vários sistemas portáteis já bem estruturados;	- Dimensões;	- Requer a alteração ou sistema de alteração de filtro.	--
	- Estáveis;	- Dispendiosos.		
	- Contínuos.			
Determinação direta de massa	- Pequenas dimensões;	- Ainda em fase de desenvolvimento.	- Sensibilidade a alterações de temperatura e humidade relativa;	--
	- Baixo custo;			
	- Capacidade de calcular massas diretamente;			

Estudos recentes têm demonstrado um desempenho promissor para alguns analisadores de ar ambiente para determinação de O₃ e NO₂ utilizando sensores de baixo custo, no entanto, o desempenho da maioria destes analisadores não é sequer caracterizado antes da sua aplicação

em “campo” e a sua fiabilidade a longo prazo é ainda para a maior parte dos analisadores desconhecida (Gerboles & Buzica, 2009) (L. Spinelle, 2015).

Embora seja compreensível que atualmente os analisadores contendo sensores de baixo custo produzidos não consigam cumprir todos os requisitos para poderem ser submetidos para aprovação como método equivalente ao método de referência, é importante notar que, para uma grande maioria dos objetivos de monitorização não é crítico que tenhamos sensores que não atingem os padrões de incerteza dos equipamentos de referência (EPA, 2014a).

É realmente importante entender bem a sua incerteza e especificações de performance e é necessário calibrá-los com equipamentos de referência para finalmente os podemos usar e distribuir em grande número porque, afinal, os níveis de confiança de uma determinada medição aumentarão com o incremento de meios de análise calibrados a devolver resultados.

Assim, e como foi mencionado anteriormente, a utilização de analisadores contendo sensores de baixo custo poderá ser de extrema utilidade em diversas áreas da ciência, podendo mesmo ser preponderantes na evolução do conceito de monitorização tal como o conhecemos. Na gestão da qualidade do ar poderão ser utilizados de forma complementar às redes de monitorização da qualidade do ar de referência convencionais aumentando a densidade, a quantidade e qualidade dos dados, reforçando o controlo das emissões na origem, promovendo um aumento no debate perante as comunidades enquanto avaliam níveis de exposição a uma microescala (monitorização de exposição individual) até aqui impossível de avaliar (EPA, 2013a).

3.2.1 REDES DE MONITORIZAÇÃO COMPLEMENTAR

A rede de monitorização da qualidade do ar em Portugal monitoriza, atualmente, O₃, NO₂, CO, SO₂, PM₁₀, PM_{2.5} e C₆H₆, sendo que, através de uma rápida análise dos dados que se encontram disponíveis (ver Figura 4), verificamos que apenas temos disponíveis resultados de três a quatro poluentes nas estações que deveriam estar a devolver resultados da totalidade, o que revela a dificuldade dessa mesma rede de monitorização devolver resultados reais dada a elevada complexidade e requisitos de manutenção que todos os equipamentos necessitam.

Podemos ainda analisar a qualidade desses mesmos dados tendo em consideração o real comportamento e reatividade dos poluentes que queremos caracterizar. Então vejamos, poluentes primários, diretamente emitidos para a atmosfera como por exemplo o NO₂ e as PM_{2.5} apresentam uma muito maior variabilidade espacial e temporal quando comparados com poluentes secundários que se formam na atmosfera, como é o caso do O₃, o que nos indica que, junto a fontes como infraestruturas de tráfego rodoviário, as concentrações de poluentes como NO₂ e PM_{2.5} variam muito significativamente com o aumento de apenas algumas dezenas a centenas de metros da via, comprovando que um ponto de uma malha de monitorização (estação de referência) a uma centena de quilómetros não está a devolver o nível de poluição que realmente interessa e afeta uma população alvo (Baldauf, et al., 2008).

Zona	Concelho	Estação	Tipo de Ambiente	Tipo de Influência	Hora UTC	O ₃	NO ₂	CO	SO ₂	PM ₁₀	PM _{2.5}	C ₆ H ₆
						média horária µg/m ³	média horária µg/m ³	média octo-horária µg/m ³	média horária µg/m ³	média desde 0h00 µg/m ³	média desde 0h00 µg/m ³	média horária µg/m ³
Norte Litoral	Viana do Castelo	Minho-Lima	Rural	Fundo		N.D.	N.D.	-	-	N.D.	N.D.	-
Norte Interior	Vila Real	Douro Norte	Rural	Fundo	18h	27	11	-	4	22	6	-
Braga (a)	Braga	Fr. Bartolomeu Mártires-S. Vitor	Urbana	Tráfego	16h	-	82	-	-	N.D.	-	-
	Braga	Frossos-Braga	Suburbana	Fundo	18h	12	5	-	-	53	-	-
Vale do Ave (a)	Guimarães	Cónego Dr. Manuel Faria-Azúem	Urbana	Tráfego		-	N.D.	-	-	N.D.	-	N.D.
	Santo Tirso	Burçais-Santo Tirso	Urbana	Fundo	18h	16	36	-	-	77	-	-
Vale do Sousa (a)	Paredes	Pe. Moreira Neves-Castelões de Cepeda	Urbana	Tráfego	17h	-	43	-	-	N.D.	-	N.D.
	Paços de Ferreira	Paços de Ferreira	Urbana	Fundo	18h	39	24	-	-	46	23	-
Porto Litoral (a)	Espinho	Anta-Espinho	Suburbana	Fundo	18h	44	14	-	-	42	-	-
	Gaia	Avintes	Urbana	Fundo	18h	34	N.D.	-	-	41	-	-
	Maia	D. Manuel II-Vermoim	Urbana	Tráfego	16h	-	37	-	-	45	N.D.	-
	Maia	VN Telha-Maia	Suburbana	Fundo	18h	N.D.	56	-	-	34	-	-
	Matosinhos	Custóias-Matosinhos	Suburbana	Fundo	18h	53	19	-	-	37	-	-
	Matosinhos	Leca do Balio-Matosinhos	Suburbana	Fundo	18h	2	N.D.	-	-	N.D.	-	-
	Matosinhos	Meco-Perafita	Suburbana	Industrial	17h	68	-	-	N.D.	48	-	N.D.
	Matosinhos	Seara-Matosinhos	Urbana	Industrial		-	-	-	N.D.	N.D.	-	N.D.
	Matosinhos	João Gomes Laranjo-S. Hora	Urbana	Tráfego	17h	-	N.D.	620	-	N.D.	-	-
	Porto	Francisco Sá Carneiro-Campanha	Urbana	Tráfego	17h	-	87	591	-	51	-	-
Porto	Sobreiras-Lordelo do Ouro	Urbana	Fundo	18h	51	36	-	-	40	17	-	
Valongo	Ermesinde-Valongo	Urbana	Fundo	17h	24	52	-	-	59	-	-	
Vila do Conde	Mindelo-Vila do Conde	Suburbana	Fundo	18h	35	34	-	-	48	-	-	

Figura 4- Exemplo de lacunas de dados de qualidade do ar medidos nas estações da Agência Portuguesa do Ambiente. Fonte: (APA, 2015a)

Colmatar essa lacuna com o recurso a meios de monitorização de referência, adensando a rede já existente com equipamentos e estações, também elas de referência, é financeiramente incomportável. Aumentar essas mesmas redes de referência utilizando equipamentos portáteis, dotados de sensores de baixo custo capazes de devolver resultados fiáveis, quase em tempo real, tem um enorme potencial na análise da variação espacial e temporal dos poluentes atmosféricos, servindo de suporte à modelação ambiental, de base para inúmeros estudos relativos aos efeitos na saúde ou promovendo, ainda, o acesso fácil à informação e educação.

No entanto, ainda há um longo caminho a percorrer, os analisadores contendo sensores de baixo custo, sejam eles já comercializados ou ainda em fase de desenvolvimento, ainda têm que ser exaustivamente testados para se caracterizar devidamente todas as suas reais capacidade de performance (precisão, exatidão, sensibilidade, interferências, etc.) de forma a garantir que estes são indicados para os objetivos da monitorização a realizar (EPA, 2013d).

3.2.2 CONTROLO DAS EMISSÕES NA ORIGEM

A utilização de redes de sistemas de monitorização da qualidade do ar na indústria é já uma realidade. Utilizados para monitorização de conformidade legal no que diz respeito a efluentes gasosos industriais, são comumente utilizados de forma pontual ou até mesmo em contínuo (de acordo com a obrigatoriedade legal da respetiva indústria) para monitorização diretamente na fonte, ou na sua envolvente, não só, do respetivo impacte em termos ambientais, como também como ajuda na redução de perdas no processo ou até mesmo na avaliação da exposição dos trabalhadores a agentes químicos no ar laboral.

Essas mesmas monitorizações resumem-se, efetivamente, apenas a pontos sem qualquer comunicação entre si, focados na caracterização de chaminés, nos poluentes mais preocupantes identificados ou em caracterizações do ar ambiente das populações consideradas mais expostas em estudos de impacto ambiental ou estudos de incidências ambientais, por forma a dar cumprimento a licenças, sem qualquer relevância no processo.

Esse fenómeno de desaproveitamento de dados deve-se, essencialmente, não à qualidade dos dados em si, mas à pouca quantidade dos mesmos, uma vez que os custos para implementação deste tipo de redes atualmente, sem recurso a sensores de baixo custo “validados”, são incomportáveis e impossíveis de amortizar por melhor que os mesmos permitam a otimização do processo.

À medida que a performance de sensores de baixo custo é testada e validada e os seus custos têm a possibilidade de baixar ainda mais seguindo a lei da procura, essas mesmas redes de analisadores dotados de sensores de baixo custo têm possibilidade de melhorar, alargar-se e adquirir capacidades até agora impossíveis com recurso a pequenas malhas de equipamentos de referência dispendiosos. A capacidade de detetar fugas num sistema com enorme exatidão é um exemplo dessa nova capacidade. Este conceito foi já proposto, por exemplo, para utilização na monitorização de pipelines de gás natural, indústrias de extração de petróleo e gás e de transporte (Jiangwen, Yang, Yinfeng, Renjian, & Ning, 2012).

Estas possibilidades de monitorização em contínuo no interior da área produtiva, chaminés ou de caracterização da envolvente, em tempo quase real, promove uma excelente oportunidade da indústria reduzir as suas emissões, dotando-as da capacidade de identificar pontos de melhoria de rendimento do processo, reduzindo drasticamente os custos produtivos, melhorando a segurança e saúde dos trabalhadores e reduzindo os níveis de poluição atmosférica a uma micro e macro escalas.

3.2.3 AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO INDIVIDUAL

Entender a exposição individual a poluentes atmosféricos assume importância chave na correta compreensão da relação entre a qualidade do ar de um determinado local e os seus reais efeitos na saúde dos indivíduos expostos. No entanto, estimar a real exposição individual a poluentes e atribuir uma relação entre essa exposição e determinada fonte, com os dados de qualidade do ar obtidos atualmente, é uma tarefa extremamente difícil, dada a enorme variabilidade temporal e espacial dos poluentes e a dificuldade de estimar os tempos de exposição de cada indivíduo em cada microambiente.

Em 2012, a “National Academy of Sciences” emitiu um relatório “Exposure Science in the 21st Century: A Vision and Strategy” que identifica os sensores ubíquos como uma das tecnologias que terá um papel fundamental na compreensão do significado de exposição individual. Um correto entendimento da exposição individual à poluição atmosférica servirá, por exemplo, como ferramenta no desenvolvimento de legislação específica na área da qualidade do ar ou no desenvolvimento da área da epidemiologia, hoje em dia extremamente limitados aos dados

oficiais de estações de monitorização da qualidade do ar de referência (National Academy of Sciences, 2012).

Adicionalmente, e com a conciliação entre dados obtidos de monitorização da qualidade do ar, com dados obtidos de monitorização de índices fisiológicos (Wearables) e localização (GPS), poderemos estabelecer relações entre essa exposição a poluentes e indicadores de saúde como, por exemplo, níveis de oxigenação do sangue, pressão arterial ou pulsações de determinado indivíduo. (Wu, et al., 2014) Esses desenvolvimentos poderão permitir aos decisores, no âmbito da saúde pública, implementar medidas preventivas de diagnóstico e tratamento de uma forma mais individualizada, aplicada a determinados microambientes (National Institute of Environmental Health Sciences, 2015).

Na ótica dos cidadãos, a utilização de sensores de baixo custo para monitorização da qualidade do ar, de fácil utilização, irá possibilitar às comunidades a oportunidade de monitorizar a qualidade do ar que diretamente influencia o seu dia a dia, aumentando o conhecimento e informação dessas mesmas comunidades em termos da temática da qualidade do ar, aumentando o potencial de discussão e debate, promovendo o desenvolvimento de estratégias locais de melhoria da qualidade do ar, num conceito conhecido como “Citizen Science” ou “ciência ao cidadão”, que tem como objetivo cativar os cidadãos na procura de descobertas científicas, promovendo a partilha do conhecimento (Litle, 2010) (Citi-Sense, 2015).

Um exemplo dessa promoção da monitorização da qualidade do ar em comunidades é o projeto “Village Green Project”, onde a EPA, em parceria com a cidade de Durham na Carolina do Norte, desenvolveu um sistema de monitorização da qualidade do ar inovador incorporado em bancos de jardim e autónomo em termos de alimentação de energia elétrica, funcionando apenas com recurso a energia solar.

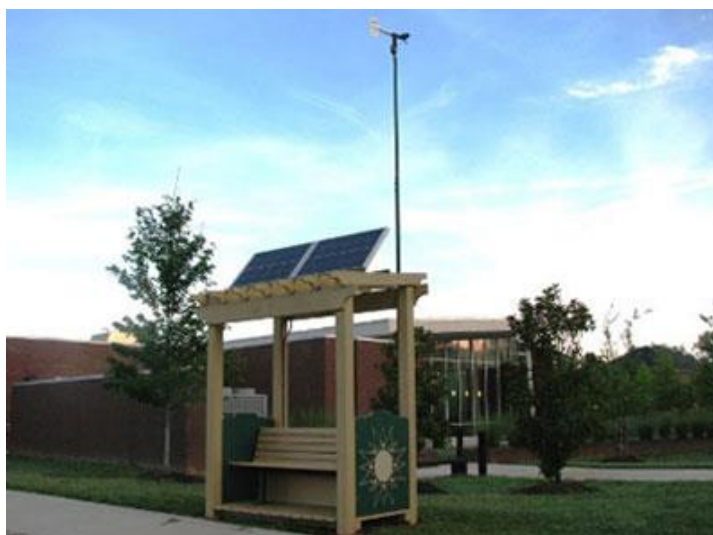


Figura 5 – Protótipo do sistema de monitorização da qualidade do ar no exterior da biblioteca regional de Durham. Fonte: (EPA, 2013e)

O protótipo deste sistema está instalado, desde o Verão de 2013, no exterior da biblioteca regional (*vide* Figura 5), conta com dois sensores de qualidade do ar (com possibilidade de

ativação de um terceiro), de O₃ e PM. e é dotado de um controlador, uma placa de rede que envia em permanência todos os dados para uma base de dados que, após tratamento, permite o acesso em tempo real aos utilizadores através do website do projeto. A Figura 6 apresenta o esquema simplificado do sistema em fase de protótipo.

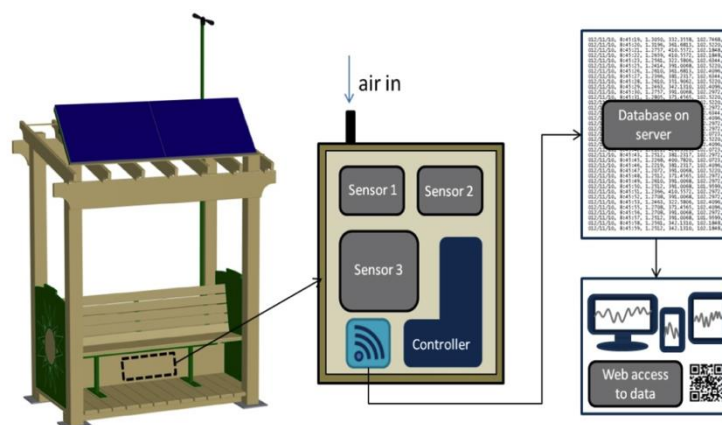


Figura 6 – Esquema de funcionamento do sistema “Village Green Project”. Fonte: (EPA, 2016)

Todo o sistema é alimentado por dois painéis solares capazes de manter todo o sistema a enviar informação em tempo real, não funcionando, no entanto, em dias com fraca radiação solar uma vez que o protótipo não tem um sistema de bateria capaz de manter o sistema em comunicação, entrando em hibernação, o que é uma lacuna considerável para utilização em países com reduzida exposição solar.

3.3 CONSTRANGIMENTOS E DIFICULDADES

Os pontos focados anteriormente resumem o horizonte atual na temática da utilização de sensores de baixo custo na monitorização da qualidade do ar e o conjunto vasto de oportunidades que essa mesma aplicabilidade poderá promover, desde a melhoria das nossas redes de monitorização atuais, ao encorajamento do controlo e localização de emissões e fugas por forma a otimizar processos e a qualidade do ar ambiente e laboral, à monitorização da exposição individual e promoção do debate na comunidade.

No entanto, ainda se verificam constrangimentos técnicos e práticos associados a estas novas tecnologias emergentes que incluem:

- A necessidade de criação de sensores fisicamente mais robustos e com a capacidade de resistir melhor a variações climatéricas;
- Criação de sensores capazes de produzir melhor qualidade dos dados, com melhor sensibilidade e menor interação cruzada, por exemplo, com outras espécies gasosas que não pretendemos determinar;

- Efetuar uma melhor caracterização, verificação e teste das reais capacidades dos sensores disponíveis;
- Criar regulamentação em termos de desempenho e especificações para o fabrico e comercialização;
- Otimização de procedimentos de integração de dados obtidos por múltiplos sensores de diferentes tipologias e através das mais diversas fontes (por exemplo, governamentais e individuais);
- Capacitar o público e os decisores da área da saúde pública de meios de visualização de dados obtidos nas mais diversas redes de monitorização.

3.3.1 QUALIDADE DOS DADOS

A qualidade dos dados é um aspeto fundamental uma vez que dados de fraca qualidade ou qualidade desconhecida são menos úteis do que inexistência total dos mesmos, já que estes podem mesmo dar origem a decisões erradas.

A Figura 7 representa, de uma forma esquemática a relação existente entre os requisitos de qualidade dos dados, densidade da rede necessária e o custo de implementação, de acordo com o objetivo de monitorização proposto e a finalidade a que se destinam os dados obtidos.

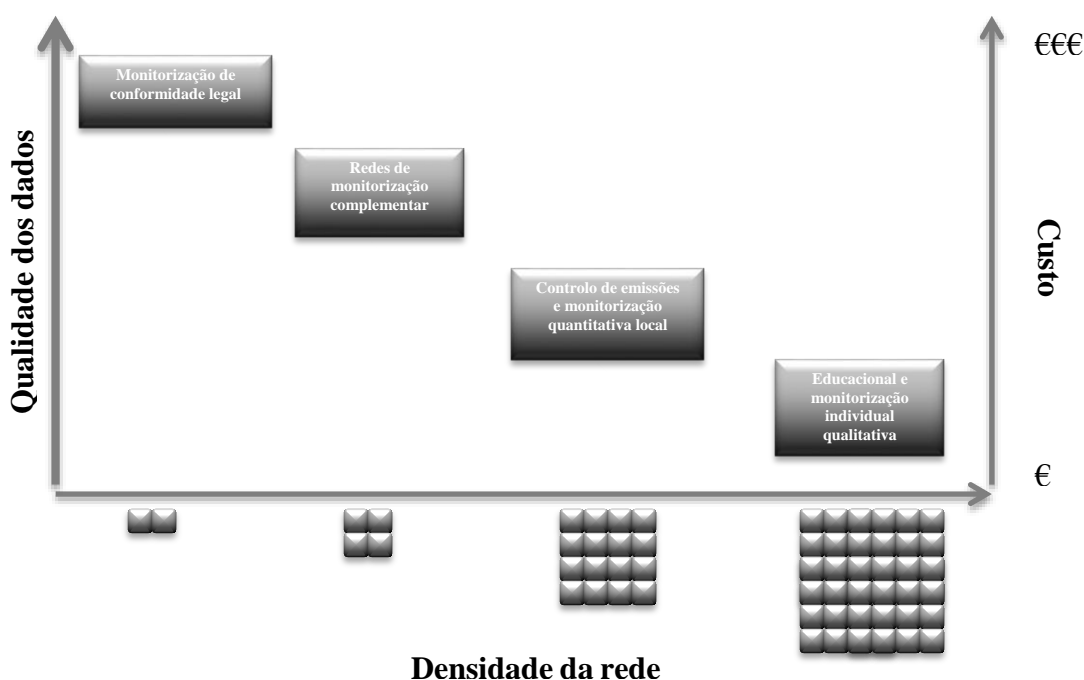


Figura 7 – Requisitos de qualidade de dados, densidade da rede e custo de aplicação.

De acordo com a EPA, a maioria dos sensores disponíveis no mercado não foram devidamente testados fora de ambientes laboratoriais controlados (EPA, 2014a). No entanto, e mesmo que analisadores da qualidade do ar dotados de sensores de baixo custo sejam testados exaustivamente, essas mesmas avaliações deverão cumprir rigorosos protocolos Normativos

com vista na obtenção da declaração “type approval”, que analisadores de sensores de baixo custo devem atingir aquando da sua produção para comercialização, com vista a cumprir os objetivos mínimos de qualidade dos dados definidos no Anexo I da Diretiva 2008/50/CE para medições de carácter, por exemplo, indicativo.

Atualmente, não existe qualquer analisador dotado de sensores de baixo custo que tenha atingido os requisitos necessários para obtenção de declaração “type approval” como método de referência ou método equivalente, tanto na UE como nos Estados Unidos, no entanto alguns sistemas de monitorização de baixo custo de NO₂ e O₃ foram já comparados com métodos de referência e revelaram resultados satisfatórios (L. Spinelle, 2015), sendo mesmo que em alguns testes preliminares que, segundo alguns investigadores que integravam o painel da “Air Sensors 2013, EPA’s Next Generation Air Monitoring Workshop Series”, apresentam desvios inferiores a 10% (EPA, 2013a) (EPA, 2014a).

Nos últimos anos foram ainda registados esforços, por parte do Governo Norte-americano, na expansão da rede e encorajamento da monitorização de NO₂ junto das principais vias de tráfego com recurso a sistemas de sensores de baixo custo, o que levou a EPA a estabelecer recomendações para uma correta utilização de sensores de NO₂ “pequenos, leves e portáteis non-FEM” (métodos federais equivalentes), para promover a possibilidade de utilização correta desses mesmos dados (EPA, 2012).

Mais recentemente, e de forma a promover a aplicabilidade do disposto na diretiva da qualidade do ar (Diretiva 2008/50/EC), onde se prevê a utilização de medições “indicativas” da qualidade do ar, a Comissão Europeia disponibilizou um protocolo de avaliação e calibração de sistemas de sensores de gás de baixo custo utilizados para monitorização de poluição atmosférica (ver Figura 8), com o objetivo de determinar as incertezas, laboratoriais e de campo, que determinado conjunto de dados obtidos com sensor e comparar essas mesmas incertezas com os objetivos de qualidade dos dados dessa mesma diretiva estipula para um método indicativo. Esses mesmos objetivos de qualidade dos dados correspondem a uma incerteza expandida de 30% no caso do O₃ e 25% no caso do NO₂ (European Commission, 2013).

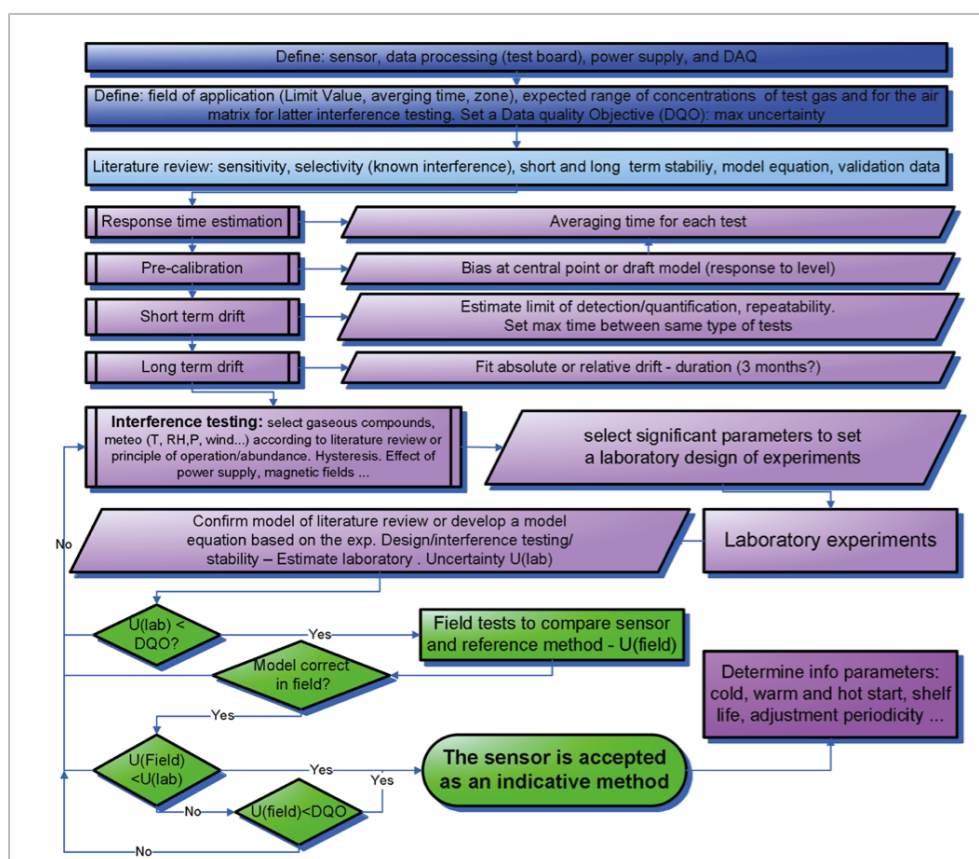


Figura 8 - Fluxograma do protocolo de avaliação e calibração de sensores. Fonte: Adaptado (European Commission, 2013)

É necessário e urgente, além de definir procedimentos de teste e definir “metas” qualitativas a atingir por esses mesmos sensores, criar uma regulamentação que obrigue os sensores ou sistemas de amostragem contendo sensores de baixo custo a cumprirem esses mesmos requisitos antes de serem comercializados, prevenindo que os dados recolhidos por estes contribuam para a desinformação e para o aumento do alarmismo de populações.

3.3.2 INTEGRAÇÃO E DISPONIBILIZAÇÃO DE DADOS

À medida que se verifica um aumento da aquisição de dados de monitorização da qualidade do ar e um aumento da facilidade de armazenamento de dados de cada sistema de uma forma individualizada, outras dificuldades surgem em relação direta a essa aquisição e armazenamento. “O que fazer com esses dados?” e “como o fazer?” são duas questões que se levantam nesta fase e que necessitam de resposta. A gestão desses dados (acesso, utilização, melhoria, monitorização e manutenção), o seu processamento, a sua visualização e disponibilização acompanhada de toda a informação inerente à sua recolha (metadados) de forma global, é ainda uma das maiores preocupações nesta fase de desenvolvimento dos sistemas.

Para isso, é necessário que essa informação, seja completamente normalizada e integrada. Para conseguir essa integração, é necessário estabelecer uma certa coordenação entre utilizadores e

fornecedores da informação para que essa mesma informação e os conhecimentos provenientes de diferentes sectores possam ser combinados.

Os problemas de disponibilidade, qualidade, organização, acessibilidade e partilha das informações são comuns a um grande número de temáticas no domínio da informação e são sentidos aos vários níveis da autoridade pública, não sendo exclusivos da área ambiental. Para os resolver são necessárias medidas que incidam sobre o intercâmbio, a partilha, o acesso e a utilização de dados.

Para dar resposta a esta problemática, a UE criou a Diretiva 2007/2/CE, de 14 de Março de 2007, que estabelece uma infraestrutura de informação geográfica na Comunidade Europeia (Inspire), baseada nas infraestruturas de informação geográfica criadas pelos Estados-Membros e tornadas compatíveis com regras comuns de aplicação e suplementadas por medidas ao nível comunitário. Essas medidas deverão assegurar que as infraestruturas de informação geográfica criadas pelos Estados-Membros sejam compatíveis e utilizáveis num contexto comunitário e transfronteiriço.

Ainda mais recentemente, foi criada, com o apoio da UE, uma plataforma de alavancagem de empresas, projetos e soluções de tecnologias Web que utilizem a programação com integração “cloud-based”, completamente “open source”, de utilização livre, por forma a partilharem de forma fácil e uniformizada o conhecimento adquirido entre aplicações. Desta forma, espera-se que a capacidade de comunicação e troca de informação na UE aumente drasticamente, introduzindo uma infraestrutura inovadora que promoverá a criação de sistemas de partilha de dados uniforme e a baixo custo (FIWARE, 2014).

Não nos podemos ainda esquecer que, apesar da problemática relacionada com a partilha de dados se encontre em fase inicial de mitigação através das políticas atrás mencionadas, necessitamos de garantir que os dados obtidos num determinado sistema de sensor de baixo custo reflita aquilo que realmente procuramos antes de disponibilizar esses dados.

Por exemplo, informação de potenciais impactes na saúde são resultado, tanto do nível de exposição como do tempo de exposição a determinado poluente. A indicação dada por um sensor de qualidade do ar em determinada altura do dia, sendo ela abaixo ou acima dos valores regulamentares, pode não ter qualquer significância. Esse resultado para ter significado necessita de ser analisado e devidamente interpretado antes de se tornar conclusivo. Para tal, é necessário fazer um esforço na correta informação (seja através da distribuição de material educativo ou qualquer outra forma de comunicação) que funcione corretamente como guia para um correto procedimento tanto na aquisição como na disponibilização desses dados. Só depois desta fase é que nos necessitamos de preocupar com a forma de partilhar esses mesmos dados.

3.4 OPORTUNIDADES

Para ultrapassar estas dificuldades de qualidade, interpretação e comunicação de dados, é imperativo que os decisores políticos, na área da qualidade do ar em interligação com a saúde pública, promovam a normalização e desenvolvam guias claros para a correta utilização de sistemas de sensores de baixo custo, sua real aplicabilidade e ajuda na interpretação dos seus dados.

Como foi dito anteriormente, a UE já deu os primeiros passos com a definição de níveis de incerteza expandida associada a medições de qualidade do ar indicativas, estabelecendo um procedimento de avaliação de sensores e criando as ferramentas para a uniformização das comunicações de dados e troca de informação.

Ainda nesse sentido, e apesar da EPA ainda não ter dado estes passos mais firmes rumo à normalização, encontra-se a trabalhar no sentido de promover o uso dos sensores de monitorização da qualidade do ar de uma forma correta e responsável, de forma a garantir a qualidade dos dados na origem. Nesse sentido, a EPA organizou um conjunto de workshops (EPA, 2013a) e partilhou, por exemplo o relatório “DRAFT Roadmap for Next Generation Air Monitoring”, que pode servir de guia para uma correta utilização desses meios de monitorização e onde especifica três áreas de melhoria a ter em conta (EPA, 2013b):

1. Desenvolvimento tecnológico, teste e integração;
2. Estratégias de comunicação e demonstração tecnológica;
3. Melhorar infraestruturas de tecnologias da informação e fluxos de dados.

É fundamental promover uma interligação e fomentar as interações e parcerias entre organizações governamentais e não-governamentais por forma a melhorar a temática regulamentar para com a comunidade e o público em geral, maximizando a utilização de monitorização da qualidade do ar e tecnologias de informação, otimizando operações e aumentando a interligação final com o público.

Sensores de qualidade do ar de elevada qualidade comprovada, aliados a tecnologias de comunicação desenvolvidas, poderão muito facilmente e a curto prazo contribuir no aumento da informação disponibilizada às cidades, indústrias e público em geral, ajudando no processo de controlo e prevenção da poluição.

Complementarmente, a utilização de sensores de baixo custo poderá, a médio longo prazo, reduzir drasticamente os custos das monitorizações de conformidade legal, multiplicando redes e aumentando significativamente a quantidade e qualidade dos dados, o que se enquadra perfeitamente na conjetura económica mundial atual.

4 CASO PRÁTICO

A implementação de um sistema de monitorização da qualidade do ar de baixo custo, mesmo que em fase de protótipo laboratorial para o estudo preliminar e verificação da fiabilidade de resultados, foi constituída de diversas etapas que seguidamente serão descritas e abordadas no presente capítulo, bem como metodologias utilizadas, resultados e subsequente análise.

A presente abordagem prática teve como base todas as conclusões retiradas de anteriores estudos desenvolvidos na área, numa ótica de continuidade do trabalho de seleção de sensores eletroquímicos já realizada no ano de 2014 (Martinho, 2014).

No presente trabalho, foram selecionados os sensores eletroquímicos para determinação de NO₂ já abordados anteriormente através de testes de campo, na sua versão mais recente (Alphasense NO₂ – B42F) e adicionalmente sensores de avaliação conjunta de O₃ e NO₂ (Alphasense O_X – B421).

O procedimento de ensaio foi dividido em 5 fases:

- 1.^a Fase - Desenvolvimento de um modelo de sistema de monitorização constituído por sensor eletroquímico, placa de aquisição (com pré-tratamento digital de dados para redução de ruído do sinal), armazenamento e partilha de dados.
- 2.^a Fase - Determinação da sensibilidade dos sistemas produzidos com base no modelo desenvolvido.
- 3.^a Fase - Determinação dos zeros de tensão dos sistemas produzidos com base no modelo desenvolvido.
- 4.^a Fase – Avaliação da influência da temperatura e da humidade relativa nos zeros de tensão dos sistemas produzidos com base no modelo desenvolvido.
- 5.^a Fase – Avaliação do desempenho dos sistemas produzidos em condições ambientais não controladas.

4.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS UTILIZADOS

No presente estudo foram utilizados dois tipos de sensores eletroquímicos cujo princípio de funcionamento assenta nos mesmos pressupostos, diferindo apenas no gás alvo de cada um deles, cujas especificações e características técnicas são esplanadas no presente ponto de acordo com dados técnicos fornecidos pelo fabricante.

Foram testados, para determinação de NO_2 , dois sensores Alphasense NO_2 – B42F e dois sensores de avaliação conjunta de O_3 e NO_2 (Alphasense O_x – B421), constituindo cada conjunto de 2 sensores (O_x+NO_2) um nodo eletroquímico do sistema.

Note-se que, uma vez que estão a ser avaliados impulsos elétricos cujas variações poderão ser na ordem da décima do mV, muitas vezes até confundidas com ruído de fundo próprio do funcionamento do sistema, os sensores foram sempre testados na mesma posição de cada sistema para não introduzir variabilidade de sinal adimensionável.

4.1.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

O princípio de funcionamento dos sensores eletroquímicos utilizados no presente estudo baseia-se na determinação de diferenças de potencial, geradas por reações de oxidação/redução de um determinado gás alvo quando em contacto com determinado eletrólito que constitui o sensor, gerando corrente pela reação à superfície do eléctrodo que entra em contacto com o gás.

Ambas as tipologias de sensores utilizados são compostos por células eletroquímicas que geram corrente que se espera linearmente proporcional à concentração do NO_2 , no caso dos sensores do tipo NO_2 – B42F, e ao somatório O_3 e NO_2 nos sensores do tipo O_x – B421. Ambos são compostos por quatro eléctrodos dispostos paralelamente separados por camadas eletrofilicas que permitem o transporte, por capilaridade, do eletrólito (vide Figura 9).

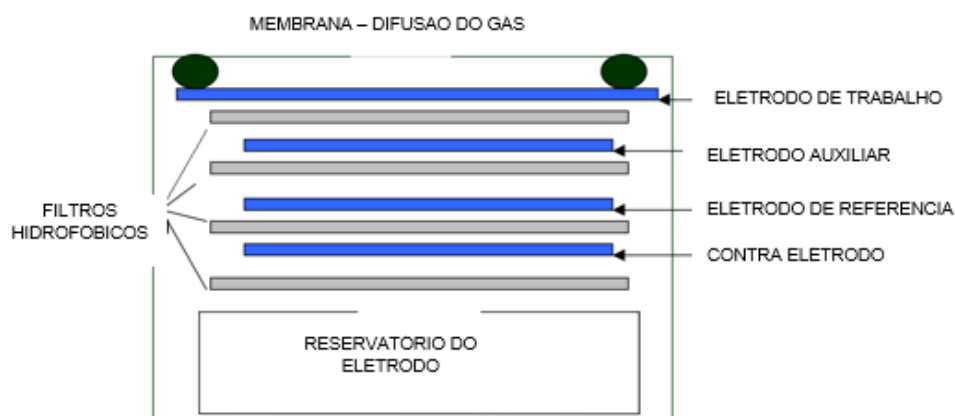


Figura 9 - Exemplo esquemático de sensor de célula eletroquímica do tipo B4. Adaptado de (Alphasense, 2013a)

Localizado à superfície e em contacto com o gás a avaliar surge o eléctrodo de trabalho ou “work electrode” (We), no qual ocorrem as reações de oxidação-redução. Este eléctrodo, que se encontra à superfície da célula, permite ao gás entrar em contacto com a substância catalítica e o eletrólito simultaneamente, originando uma interface nos 3 estados (gasoso, líquido e sólido).

O eléctrodo auxiliar (Aux) serve para anular ou compensar variações de sinal resultantes de variações de operação do sensor. Não estando exposto ao poluente alvo, este eletrólito apenas reage às diferenças de potencial, causadas por variações ambientais como por exemplo, variações de temperatura do fluxo amostrado ou alterações de pressão decorrentes da variação repentina de uma massa de ar. O valor desta variação na linha de base de corrente deverá assim ser subtraída ao resultado obtido em We, sendo a resultante o real valor da exposição ao poluente alvo.

O eléctrodo de referência (Ref), como o nome indica, é o eléctrodo que serve de referência de cargas ao sensor, definindo a gama correta de atuação do We. Este, ao ser sujeito a uma tensão de referência constante, é fundamental na determinação da amplitude de medição, resolução e sensibilidade do sensor.

Por último, o contra eléctrodo é responsável pelo equilíbrio das cargas originadas na camada de trabalho através da reação de oxidação-redução inversa à ocorrida em We, originando corrente e respetiva diferença de potencial mensurável (Alphasense, 2013a).

4.1.2 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS E DE DESEMPENHO

As principais características técnicas e de desempenho dos sensores utilizados no presente estudo são resumidos na Tabela 6. Note-se que, dada a falta de informação em termos de limite de deteção dos novos sensores por parte do fabricante, consideraram-se os limites de deteção calculados para a versão anterior dos mesmos, de 5ppb (Alphasense, 2013b) (Alphasense, 2013c).

Tabela 6 – Principais características técnicas e de desempenho dos sensores utilizados (Adaptado de (Alphasense, 2015b) e (Alphasense, 2015c))

			O _x – B421		NO ₂ – B42F
			Resposta ao O ₃	Resposta ao NO ₂	
Performance	Sensibilidade	nA/ppm a 1 ppm de gás avaliado	-225 a -525	-223 a -470	-160 a -320
	Tempo de resposta	T ₉₀ (s) de zero a 1 ppm de gás avaliado	<35		< 70
	Zero de tensão	nA em ar zero a 20°C	-50 a 70	0 a 70	-25 a +50
	Ruído	ppb equivalentes	15		12
	Gama máxima de performance garantida	ppm de gás avaliado	20		
	Linearidade	Entre zero e 20ppm de gás avaliado (erro máximo ppb)	<+/-0,5		<+/-1

			O _x – B421		NO ₂ – B42F
			Resposta ao O ₃	Resposta ao NO ₂	
	Limite máximo de resposta	ppm	50		
Desvios	Desvio de Zero (em ambiente laboratorial)	ppb/ano	0 a 20		
	Desvio de sensibilidade	%/ano	<-20 a -40		
Operação	Gama de temperaturas	°C	-30 a 40	-30 a 50	-30 a 40
	Gama de pressão	kPa	80 a 120		
	Gama de humidades	% Hr	15 a 85		

Da tabela anterior, verifica-se a capacidade técnica dos sensores selecionados para utilização em monitorização ambiental, no entanto, os níveis de ruído de 15 e 12 ppb necessitam de correção digital para evitar existência de dados inconclusivos a níveis de concentração baixos. Em termos de tempos de subida, os mesmos são bastante satisfatórios, sendo pouco superiores aos de analisadores de referência, o que, para variações horárias e diárias não se perspetiva problemático.

Em termos de sensibilidade e resposta aos poluentes avaliados pode-se considerar, por análise da Figura 10 à Figura 13, que os mesmos apresentam uma boa resposta na gama 0-200ppb com uma boa resolução.

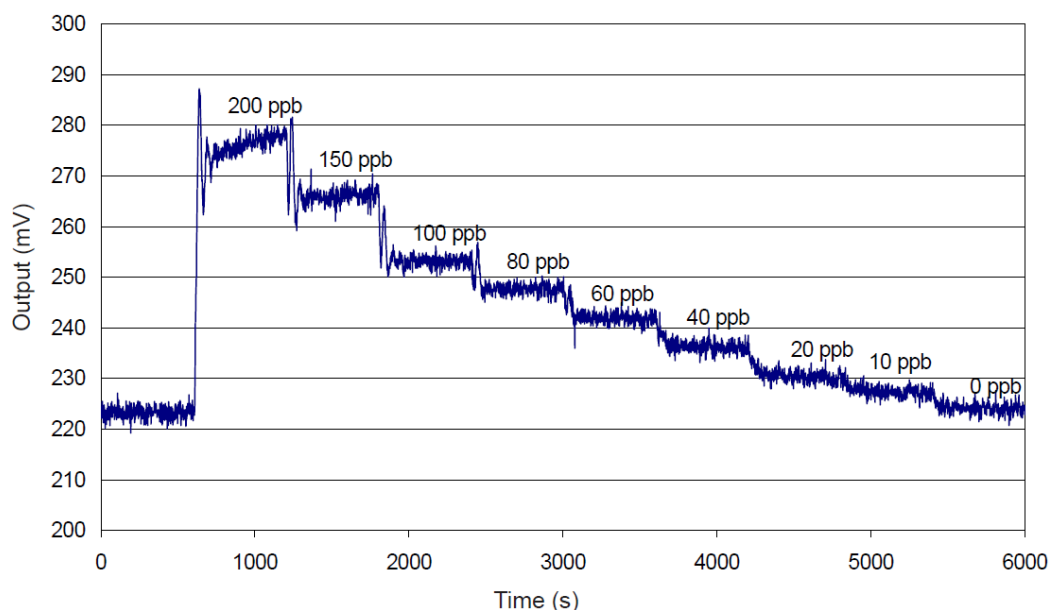


Figura 10 – Resposta dos sensores OX – B421 entre 0 e 200ppb de O₃ (Alphasense, 2015b).

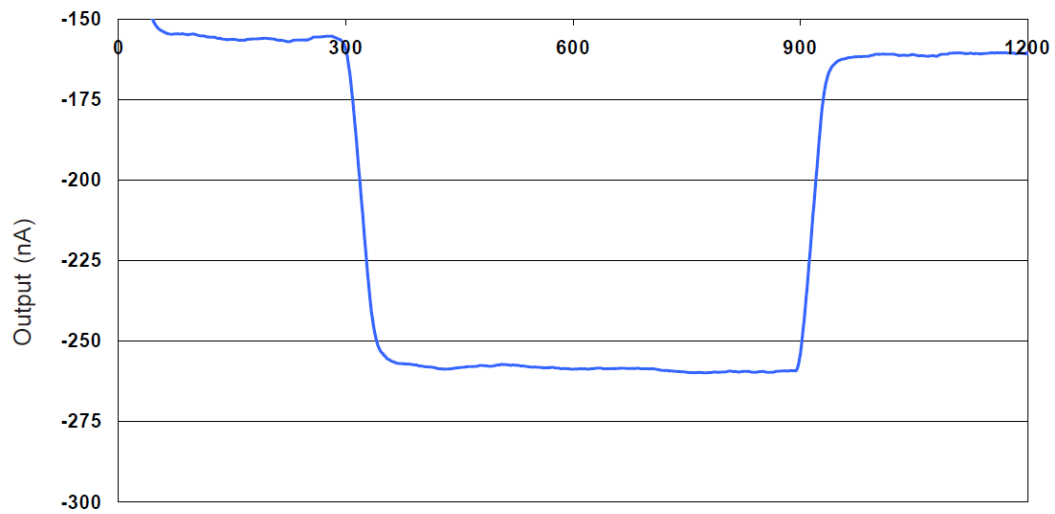


Figura 11 – Resposta dos sensores OX – B421 a 50ppb de NO₂ (Alphasense, 2015b).

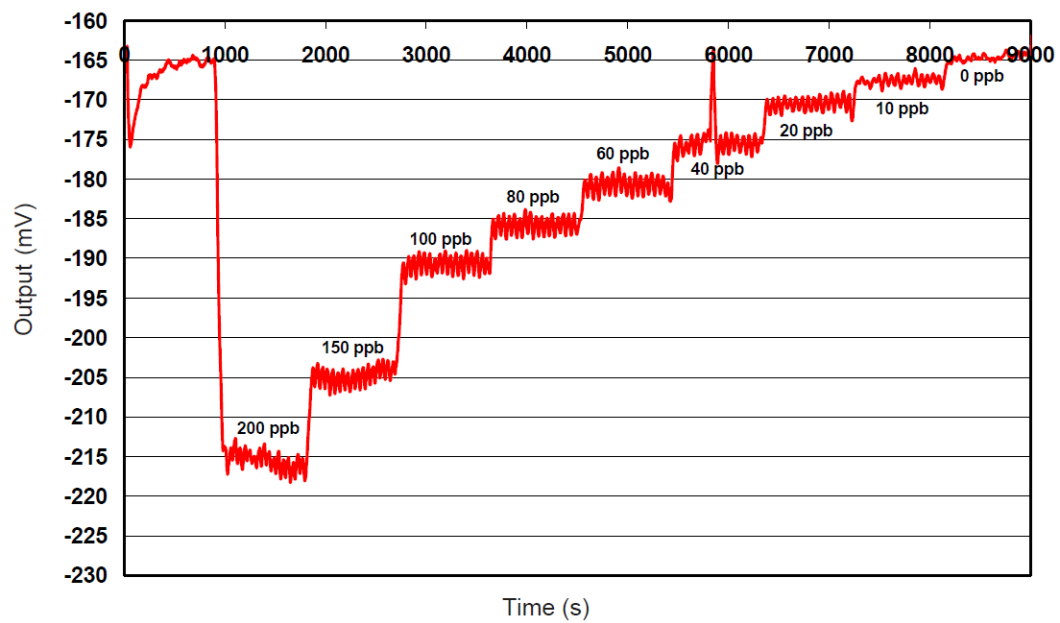


Figura 12 – Resposta dos sensores OX – B421 a variação entre 0 e 200ppb de NO₂ (Alphasense, 2015b).

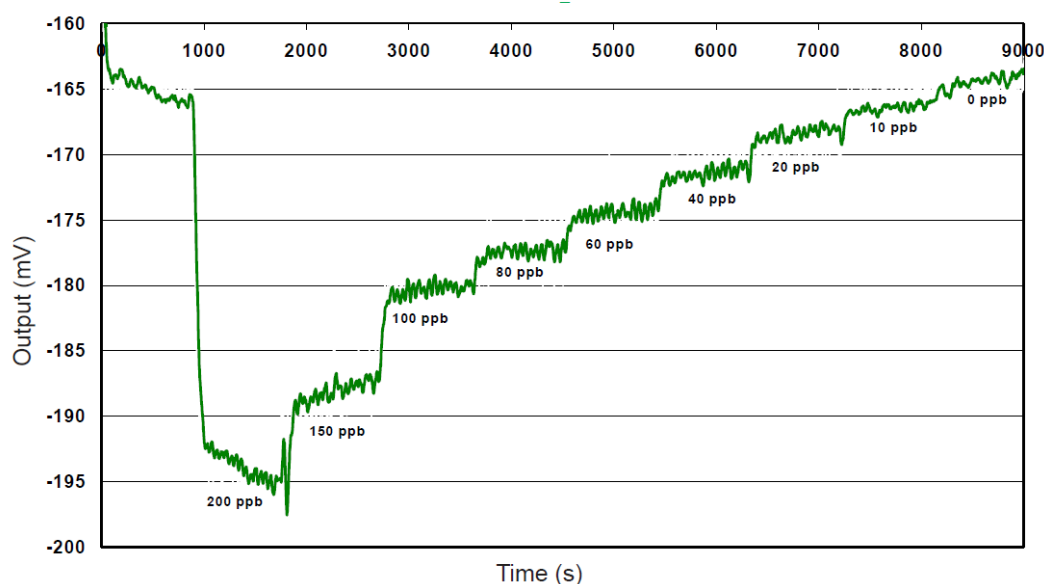


Figura 13 – Resposta dos sensores NO₂ – B42F entre 0 e 200ppb de NO₂ (Alphasense, 2015c).

Note-se que, os resultados apresentados pelo fabricante, correspondem, apenas, a testes laboratoriais específicos de conjuntos de sensor e respetiva placa de aquisição individual, “Individual Sensor Board” (ISB), e que apenas são representativos das condições indicadas, sendo alvo de avaliação no presente trabalho nos sistemas desenvolvidos para nova definição de correção de temperatura.

4.1.3 LIMITAÇÕES

Em termos de limitações, e como já foi referido anteriormente, a principal lacuna em termos eletrónicos assenta no elevado ruído do sistema (Sensor + ISB) que terá que ser reduzido através de filtros digitais a aplicar na camada de software do sistema desenvolvido. Em termos de resposta do sensor, as principais limitações identificadas e quantificadas pelo fabricante são essencialmente a sensibilidade cruzada dos sensores a outros gases, influência da temperatura, pressão e humidade relativa.

4.1.3.1 SENSIBILIDADE CRUZADA A OUTROS GASES

A principal limitação identificada em termos de performance para a totalidade dos sensores eletroquímicos é a dificuldade que estes têm em “isolar” totalmente uma molécula e efetuar a sua determinação sem que outras moléculas, cuja estrutura e reatividade aos eletrólitos são idênticas à espécie alvo, não influenciem na resposta que os mesmos.

Como é possível verificar pela análise da Tabela 7, verificamos que alguns desses gases apresentam uma influência negativa na resposta do sensor diminuindo o sinal e respetiva concentração de gás alvo (como é o caso do H₂S em sensores NO₂ – B42F ou o SO₂ em sensores O_x – B421), enquanto outros têm uma influência positiva aumentando a concentração

determinada de gás alvo (como é o caso, agora de forma inversa, do SO₂ em sensores NO₂ – B42F ou o H₂S em sensores O_x – B421).

Tabela 7 – Sensibilidade cruzada a outros gases dos sensores utilizados (Adaptado de (Alphasense, 2015b) e (Alphasense, 2015c)).

			O _x – B421		NO ₂ – B42F
			Resposta ao O ₃	Resposta ao NO ₂	
Sensibilidade cruzada	H ₂ S	% de sensibilidade ao gás medido a 5ppm H ₂ S	<170		<-80
	NO	% de sensibilidade ao gás medido a 5ppm NO	<3		<-80
	Cl ₂	% de sensibilidade ao gás medido a 5ppm Cl ₂	<90		<5
	SO ₂	% de sensibilidade ao gás medido a 5ppm SO ₂ ,	<-7		<80
	CO	% de sensibilidade ao gás medido a 5ppm CO	<0,1		<5
	C ₂ H ₄	% de sensibilidade ao gás medido a 100ppm C ₂ H ₄	<0,1		<3
	NH ₃	% de sensibilidade ao gás medido a 20ppm NH ₃	<0,1		<0,2
	H ₂ ,	% de sensibilidade ao gás medido a 100ppm H ₂	<0,1		
	CO ₂	% de sensibilidade ao gás medido a 5% Vol CO ₂	0,1	--	
	Halothano	% de sensibilidade ao gás medido a 100ppm Halothano	<0,1		<0,2
	O ₃	Capacidade de filtração de O ₃ (ppm/h) a 2ppm	--		>500

De forma a debelar esta lacuna, os sensores já são dotados de filtros químicos específicos para determinadas espécies gasosas (como é possível verificar na tabela anterior o filtro de O₃ nos sensores NO₂ – B42F), no entanto a sua limitação a algumas espécies químicas e o seu tempo de vida limitam a sua eficácia (Alphasense, 2013d).

No entanto, esta limitação poderá ser debelada com o desenvolvimento de novos sistemas de monitorização, dotados de nodos de sensores, com a capacidade de quantificar um elevado número de compostos e com a capacidade de processamento de resultados com a correção dos resultados obtidos por cada um.

Neste caso particular, os sistemas desenvolvidos são dotados de um nodo composto por um sensor com a capacidade de determinação de O₃ e NO₂ em simultâneo (O_x – B421) e um sensor com a capacidade de avaliação do NO₂ isoladamente (NO₂ – B42F), sendo a concentração de O₃ resultado da subtração da concentração obtida no sensor NO₂ – B42F ao resultado de O_x – B421.

4.1.3.2 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Sensores eletroquímicos são sensíveis à temperatura ambiente, tanto em termos de sensibilidade como em termos dos zeros de tensão. Na Tabela 8 e da Figura 14 à Figura 18 são apresentados os resultados obtidos pelo fabricante em termos de efeito da temperatura espectável nos sensores utilizados.

Tabela 8 – Efeitos da variação da temperatura na resposta dos sensores utilizados (Adaptado de (Alphasense, 2015b) e (Alphasense, 2015c)).

			O _x – B421		NO ₂ – B42F
			Resposta ao O ₃	Resposta ao NO ₂	
Varição temperatura	Sensibilidade a -20 °C	(% output a -20 °C/ output a 20 °C) 2ppm de gás avaliado	70 a 90		60 a 80
	Sensibilidade a 40 °C	(% output a 40 °C/ output a 20 °C) 2ppm de gás avaliado	50 a 125	95 a 110	95 a 115
	Zero a -20 °C	nA	0 a 25		+/- 10
	Zero a 40 °C	nA	50 a 150	70 a 200	

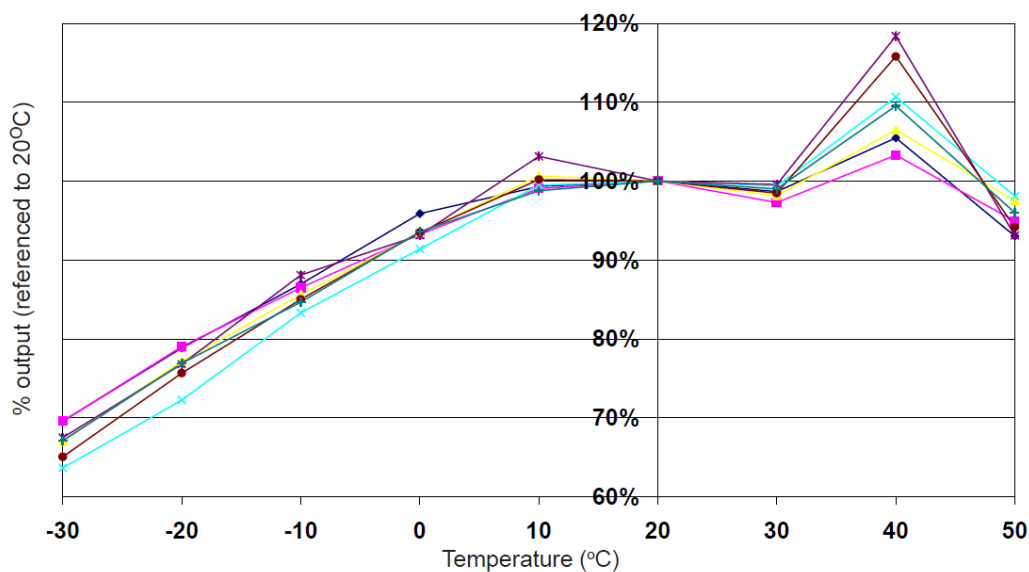


Figura 14 – Dependência da sensibilidade dos sensores OX – B421 à temperatura a 1ppm de O₃. (Alphasense, 2015b).

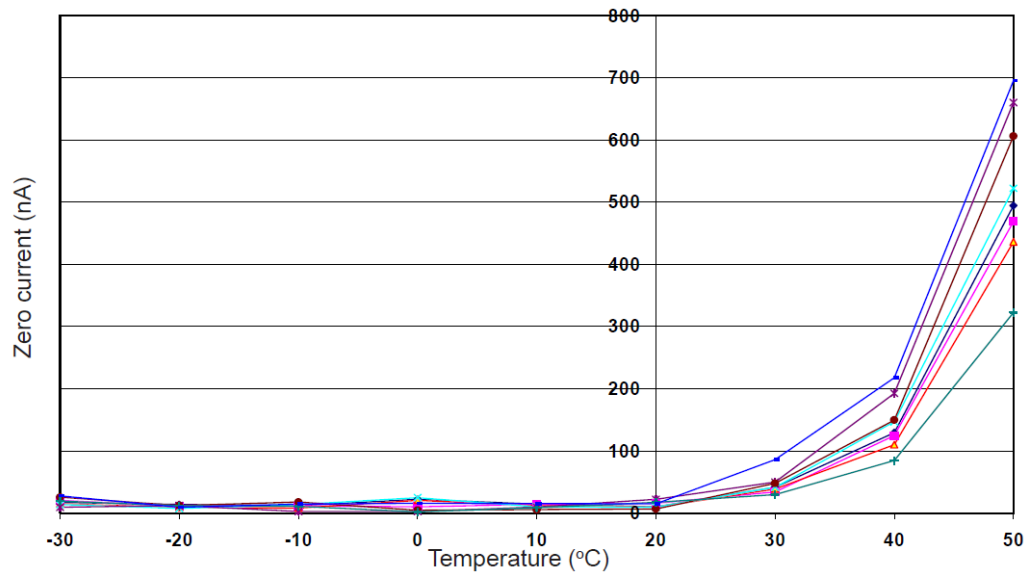


Figura 15 – Variação da resposta ao zero do eléctrodo de trabalho dos sensores OX – B421 de acordo com a alteração da temperatura (Alphasense, 2015b).

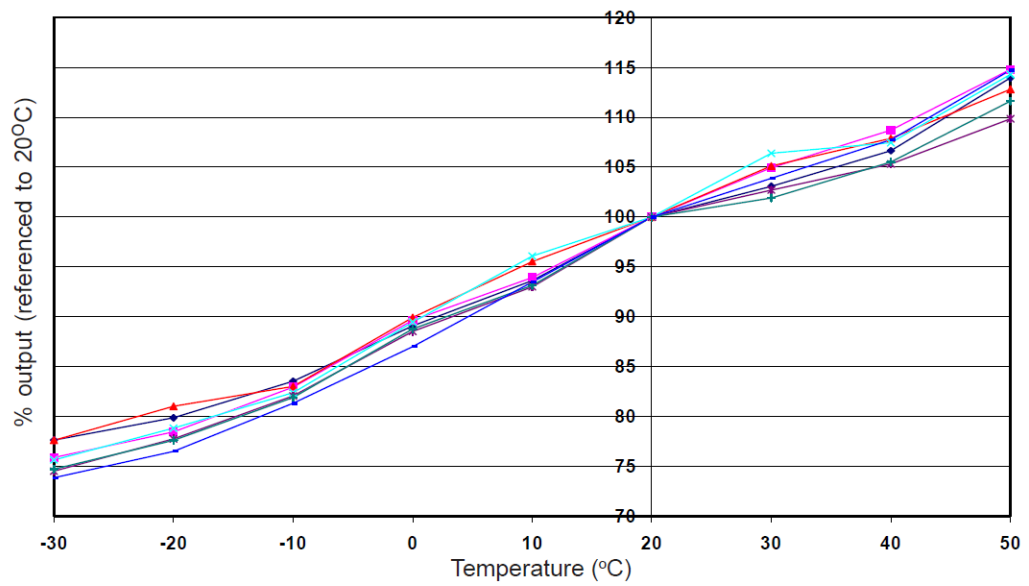


Figura 16 – Dependência da sensibilidade dos sensores OX – B421 à temperatura a 2ppm de NO₂. (Alphasense, 2015c).

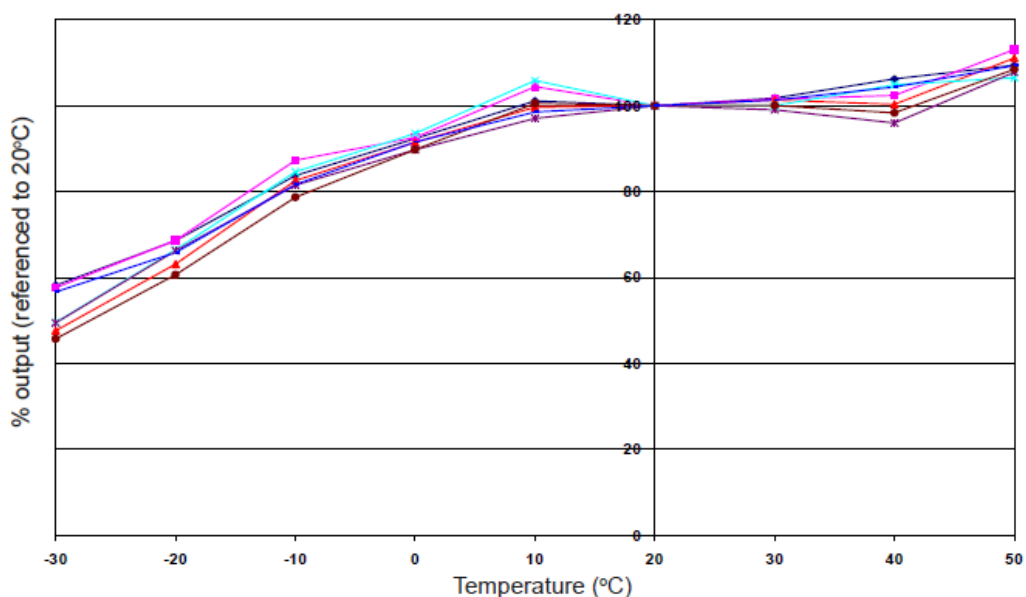


Figura 17 – Dependência da sensibilidade dos sensores NO₂ – B42F à temperatura a 2ppm de NO₂ (Alphasense, 2015c).

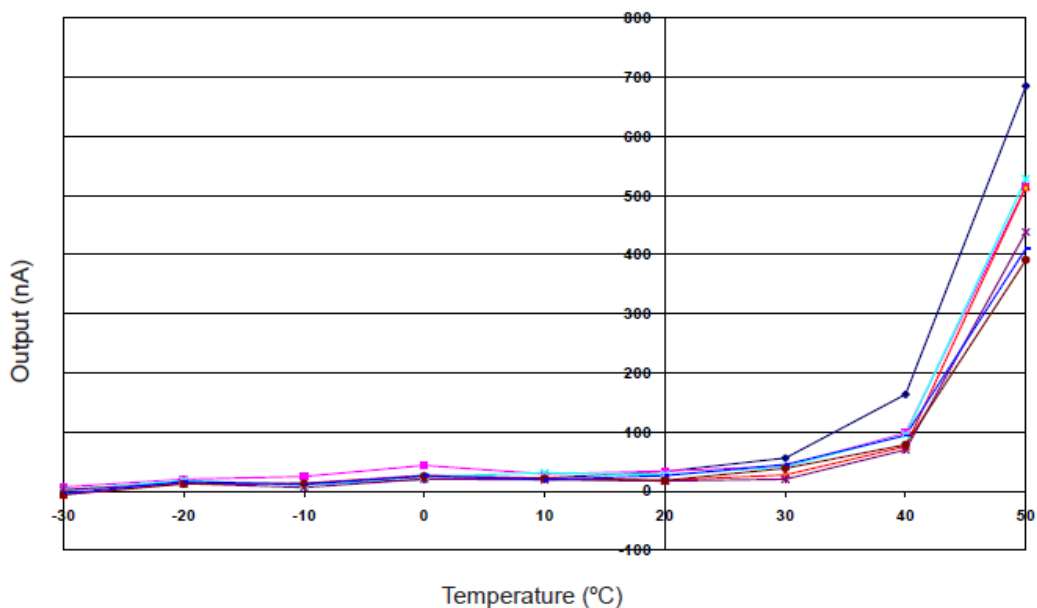


Figura 18 – Variação da resposta ao zero do eléctrodo de trabalho dos sensores NO₂ – B42F de acordo com a alteração da temperatura (Alphasense, 2015c).

A partir da análise dos dados disponíveis dos sensores utilizados é expectável que os mesmos apresentem uma resposta praticamente linear na gama de temperatura entre os 10°C e os 30°C nos sensores do tipo NO₂ – B42F e dos 10°C e os 20°C nos sensores OX – B421 (gama de temperaturas ao qual qualquer sistema de monitorização da qualidade do ar deve ser mantido para evitar alterações na resposta do mesmo).

No entanto, estudos complementares demonstram que deve ser efetuada uma correção da influência da temperatura no resultado final, para evitar deslocamento positivo ou negativo da linha de zero e respetivo aumento ou diminuição dos níveis de concentração obtidos (Mead, et al., 2013).

Note-se que, os resultados apresentados pelo fabricante, correspondem, apenas, a testes laboratoriais específicos de conjuntos de sensor e ISB e que apenas são representativos das condições da realização dos mesmos., sendo alvo de avaliação no presente trabalho para verificação da resposta dos sistemas desenvolvidos e para nova definição da correção de temperatura.

4.1.3.3 EFEITO DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO

Outra variável meteorológica que influencia o comportamento dos sensores eletroquímicos é a pressão a que o mesmo está sujeito. De acordo com o fabricante os sensores têm uma pressão ótima de funcionamento de 1 atmosfera \pm 20kPa, no entanto testes desenvolvidos revelam que os mesmos não sofrem alterações significativas quando expostos a variações de pressão até 60kPa (ver Figura 25).

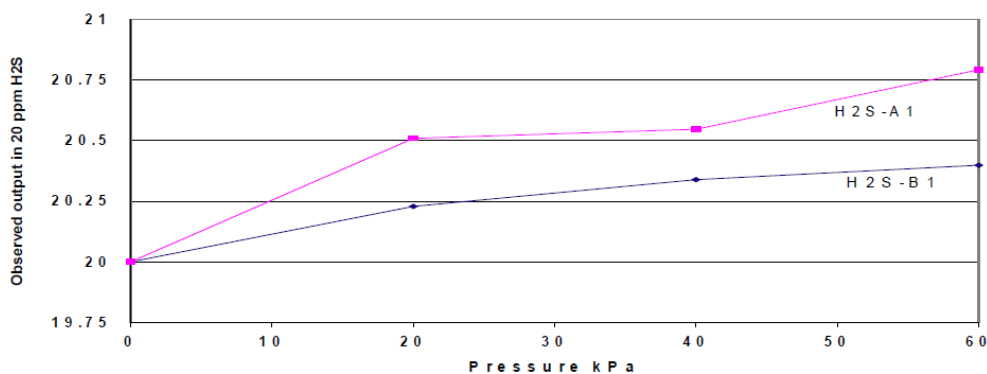


Figura 19 – Variação da resposta de um eletrodo de H₂S a variações de pressão (Alphasense, 2013e).

No entanto foram efetuados ensaios preliminares para verificar a influência das variações bruscas de caudal de massa de ar e conseqüente alteração de pressão na membrana do sensor que revelaram que o mesmo sofre variações de tensão originando picos na resposta (ver Figura 20).

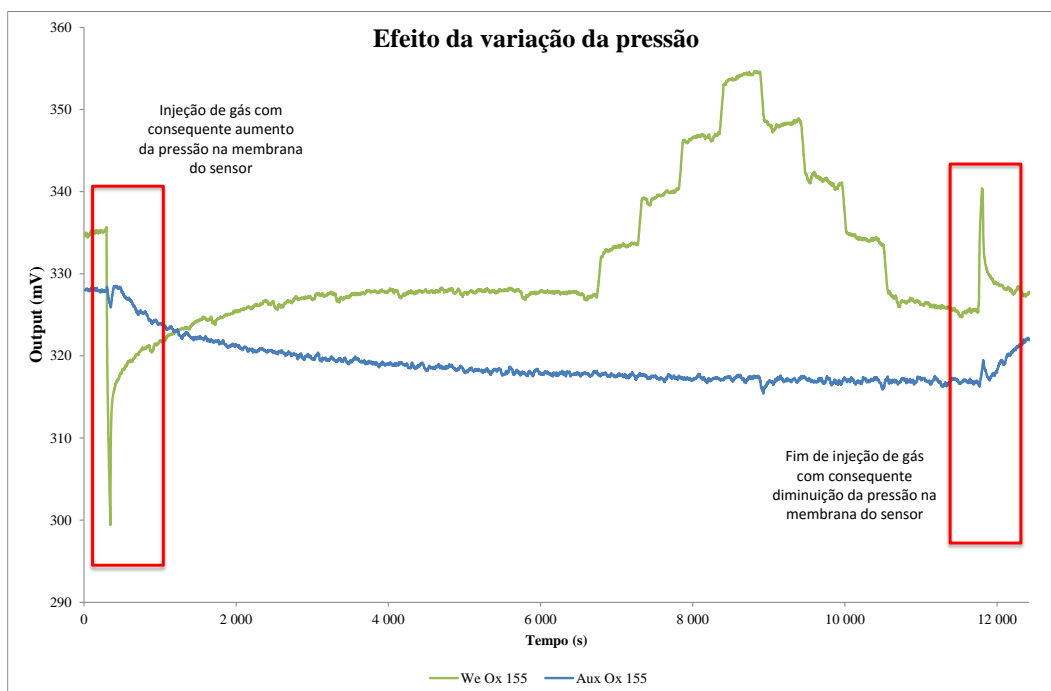


Figura 20 – Variação da resposta de um sensor (OX 155) à variação de pressão na membrana.

Através destes ensaios preliminares, verificou-se que o sinal do eletrodo de trabalho (We) sofre uma variação muito brusca sempre que o sensor sofre variações de pressão, não compensando essa mesma variação na mesma ordem de amplitude pelo eletrodo auxiliar (Aux), promovendo um aumento ou diminuição brusca em termos de resultado final. Este fenômeno demonstra a necessidade de implementação de um sistema de amostragem de caudal constante para evitar eventuais flutuações provocada, não por reais alterações na concentração do poluente, mas, por exemplo, por uma alteração na intensidade do vento.

4.1.3.4 EFEITO DA VARIAÇÃO DA HUMIDADE RELATIVA

Tal como a pressão, o efeito da humidade relativa traduz-se em picos de sinal com um decaimento que poderá levar até 10min. Este fenómeno apresenta, ainda, um padrão fixo com um pico positivo seguido de outro negativo com a diminuição da humidade e o inverso com o aumento da humidade. O padrão referido poderá ser observado na Figura 21 (Alphasense, 2013e).

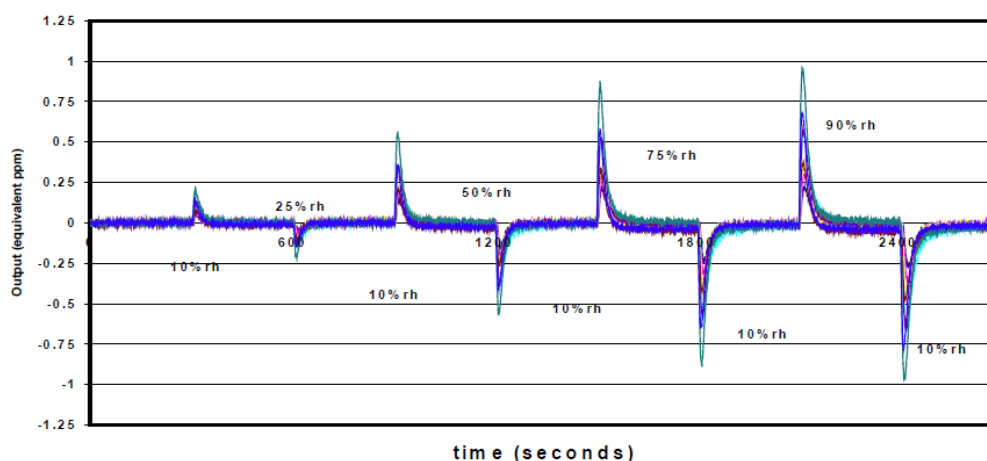


Figura 21 – Variação da resposta de um sensor à variação de umidade relativa (Alphasense, 2013e).

No entanto, este efeito não é uma resposta direta a qualquer interação da membrana ou eletrodo mas sim resultado da alteração da umidade relativa de equilíbrio do eletrólito. Misturas de água e ácido sulfúrico (eletrólito) encontram-se no sensor na sua forma de equilíbrio entre fases (gasosa e líquida) no chamado equilíbrio de umidade relativa. À medida que a concentração de ácido aumenta, a pressão de vapor de água diminui até atingir o zero, tal como é possível verificar na Figura 22.

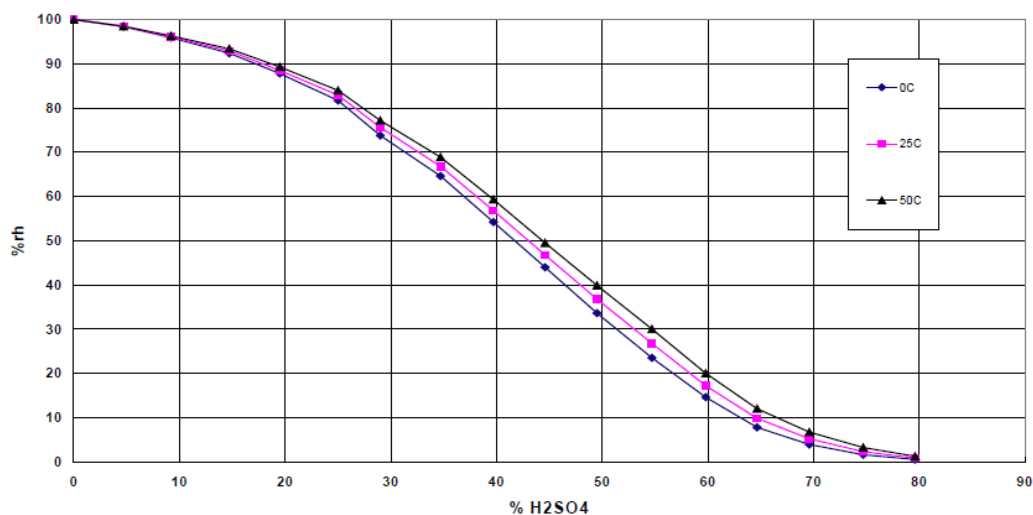


Figura 22 – Variação da umidade relativa de equilíbrio do eletrólito em função da concentração de ácido sulfúrico (Alphasense, 2013f).

De outra perspectiva, os sensores tendem a absorver umidade quando se encontram expostos a humidades relativas superiores a 90% (umidade relativa de funcionamento ideal entre os 15% e os 85%), diminuindo assim a concentração de ácido, e a desidratar quando se encontram expostos a humidades relativas inferiores a 15%, aumentando assim a concentração do ácido. Este fenómeno, de hidratação e desidratação, vai afetar as leituras imediatas do sensor em

termos de tempos de resposta que diminuam durante o processo de reequilíbrio depois de expostos a humidades próximas dos 100% (ver Figura 23) ou de sensibilidade que diminui igualmente durante um processo de desidratação de um sensor (ver Figura 24).

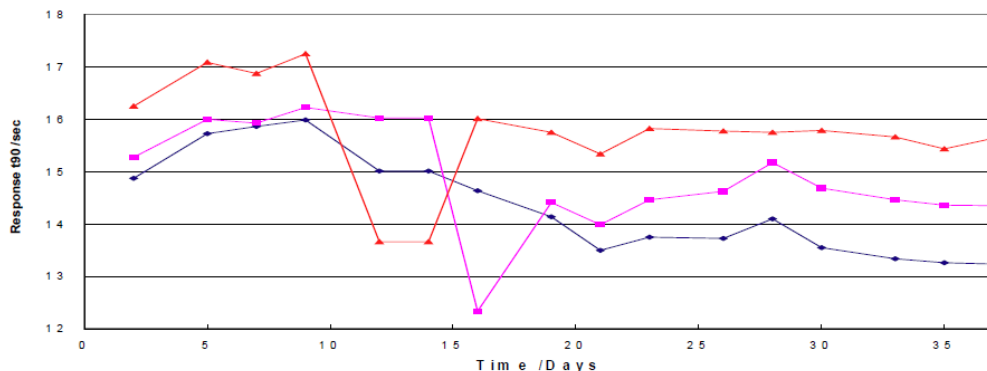


Figura 23 – Variação dos tempos de resposta de um sensor ao longo do processo de reequilíbrio (Alphasense, 2013f).

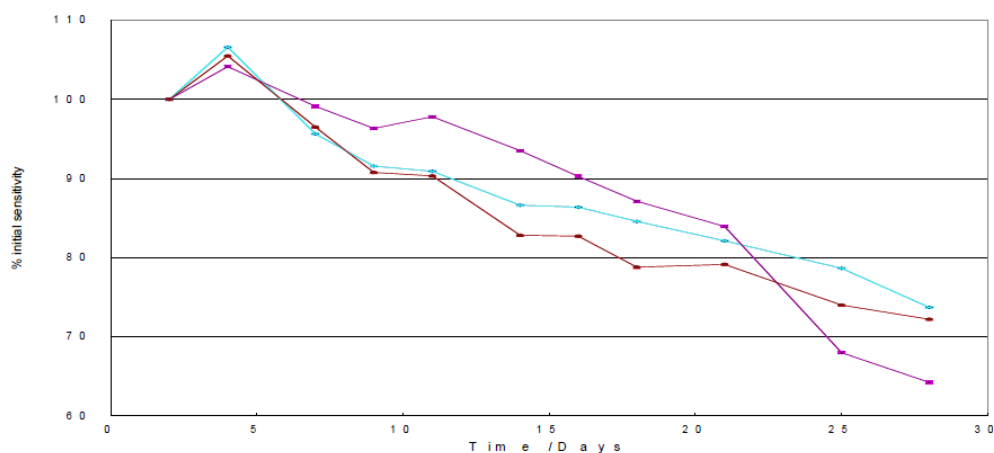


Figura 24 – Decaimento da sensibilidade ao longo de um processo de desidratação de um sensor (Alphasense, 2013f).

Assim e de forma a prevenir o surgimento de picos indesejados nos resultados, ou até mesmo processos de reequilíbrio de humidade relativa do eletrólito (seja por processos de hidratação ou desidratação), optou-se no presente estudo por utilizar sistemas com amostragem por bomba, como descrito no ponto 4.2, de forma a ser possível, em caso de utilização futura para monitorização ambiental, manter o sistema em condições controladas de temperatura e humidade relativa, sem expor os sensores a extremos de humidade.

4.2 SISTEMA DESENVOLVIDO

Antes de mais, importa referir que um sensor eletroquímico, per si, isoladamente, não constitui um sistema e a sua utilidade é nula no que respeita à monitorização da qualidade do ar. Apenas quando este se encontra acoplado a um hardware de aquisição, processamento e partilha de um resultado obtido nesse mesmo sensor é que estamos realmente perante aquilo que podemos denominar de analisador, uma ferramenta útil na avaliação da qualidade do ar e nesse sentido, foram desenvolvidos dois sistemas de amostragem, aquisição e partilha de dados para podermos compreender a real influência das várias camadas de hardware no resultado devolvido pelos sensores e na sua performance. Importa referir que, os sistemas assentam numa amostragem através de fluxo contínuo forçado com utilização de uma bomba, de forma a reduzir ao mínimo a influência de variáveis como pressão, caudal ou variações provocadas pelas deslocções de massas de ar (efeito do vento à superfície da membrana), ao contrário dos estudos anteriormente efetuados cuja amostragem assentava no princípio da difusão por exposição direta dos sensores (Martinho, 2014) (L. Spinelle, 2015).

4.2.1 HARDWARE

Em termos de hardware e circuito físico de amostragem, os sistemas foram desenvolvidos de acordo com as seguintes camadas:

- Linha de amostragem

Foi criada uma linha de amostragem integralmente de material inerte ao Ozono (Politetrafluoretileno (PTFE) também designado por Teflon) de forma a garantir ao máximo a inexistência de perdas por reatividade aos compostos da linha de amostragem até ao ar atingir os sensores. A linha é composta por tubagem, acessórios ligantes e cabeças de amostragem especialmente desenvolvidas em PTFE para encaixe na membrana do sensor.



Figura 25 – Exemplo de linha de amostragem utilizada.

- Placa de aquisição individual (ISB)

Para proceder à leitura e tradução das variações de comportamento do sensor em sinais de tensão, bem como a alimentação dos mesmos, foram utilizadas as placas fornecidas pelo fabricante de forma a reduzir ao mínimo o ruído na fase de aquisição. (Alphasense, 2015a)

A mesma é composta por dois canais para partilha de dados (OP1 e OP2 que correspondem aos sinais dos elétrodos de trabalho (We) e auxiliar (Aux), respetivamente) e uma fonte de alimentação contínua cuja tensão fornecida deverá encontrar-se entre os 3,5 e os 6,4 VDC (Alphasense, 2014).



Figura 26 – Placa ISB utilizada.

- Cluster de sensores eletroquímicos

Cada sistema foi composto por um par de sensores, um Alphasense NO₂ – B42F e um Alphasense O_x – B421. Foi adotada esta combinação uma vez que apenas assim se torna possível determinar, por subtração do resultado obtido no sensor de NO₂, a real concentração do O₃ em determinada amostra uma vez que o sensor comercial Alphasense O_x – B421, tal como referido anteriormente, efetua a determinação da soma de NO₂ e O₃.

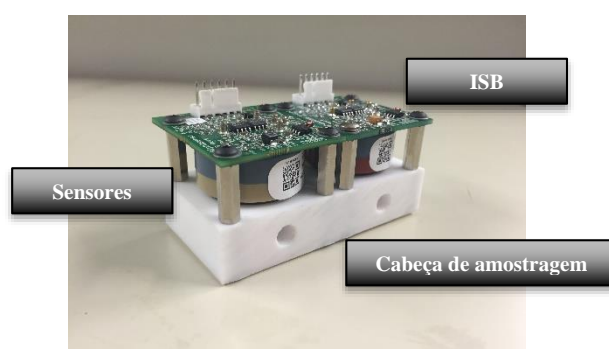


Figura 27 – Exemplo de cluster de sensores utilizados.

- ADC (Analog-to-digital converter) – Texas Instruments (1255) – 24Bit

Uma vez que se considerou de extrema importância a capacidade do sistema processar e partilhar os dados obtidos, e uma vez que os dados obtidos através da placa ISB se encontram na forma analógica e o nosso núcleo de processamento (Raspberry Pi) apenas efetua leituras em formato digital, foi necessário incorporar no sistema uma camada de conversão. Adotou-se uma ADC de 24Bit para uma redução máxima do ruído, que converte o sinal analógico obtido através da ISB em sinal digital pronto para ser incorporado na camada de processamento;



Figura 28 – ADC utilizada na conversão dos dados.

- Sensor de temperatura e humidade – AM2302

Dada a necessidade de controlar constantemente a temperatura e a humidade relativa no conjunto de ensaios efetuados, foi incluído no sistema um sensor de humidade relativa e temperatura com uma gama de funcionamento dos -40°C aos 80°C (resolução de $0,2^{\circ}\text{C}$) e 0% aos 100% (com resolução de 0,1%).



Figura 29 – Sensor de temperatura utilizado.

- Bomba de amostragem

Para a manutenção do caudal constante, evitando variações bruscas de pressão na membrana do sensor e para que fosse possível o ajuste do mesmo caso fosse necessário no decorrer dos ensaios, foi adotada uma bomba de micro diafragma de amostragem de gás de motor ajustável por variação de tensão.



Figura 30 – Bomba de diafragma utilizada.

- Raspberry Pi – Camada de processamento, armazenamento e partilha de dados

Em termos de aquisição, processamento e partilha de dados, foi utilizado um micro computador Raspberry Pi modelo 1B+. Este tipo de computador baseia-se no modelo de chip único (SoC), Broadcom BCM2835, que inclui um processador ARM1176JZF-S de 700 MHz, GPU VideoCore IV e 512 MB de memória RAM (Raspberry Pi Foundation, 2015).



Figura 31 – Raspberry Pi 1 B+.

- Sistema de alimentação

Como sistemas de alimentação foram adotadas fontes de alimentação de computadores de 230V 50Hz. Estes sistemas permitem a escolha de diversas tensões de saída de acordo com as necessidades de alimentação dos vários componentes do sistema (Raspberry, Bomba, ADC, Sensores+ISB).



Figura 32 – Fonte de alimentação utilizada.

Na Figura 33 apresenta-se uma montagem completa de componentes que constituem um dos sistemas utilizados na presente avaliação.

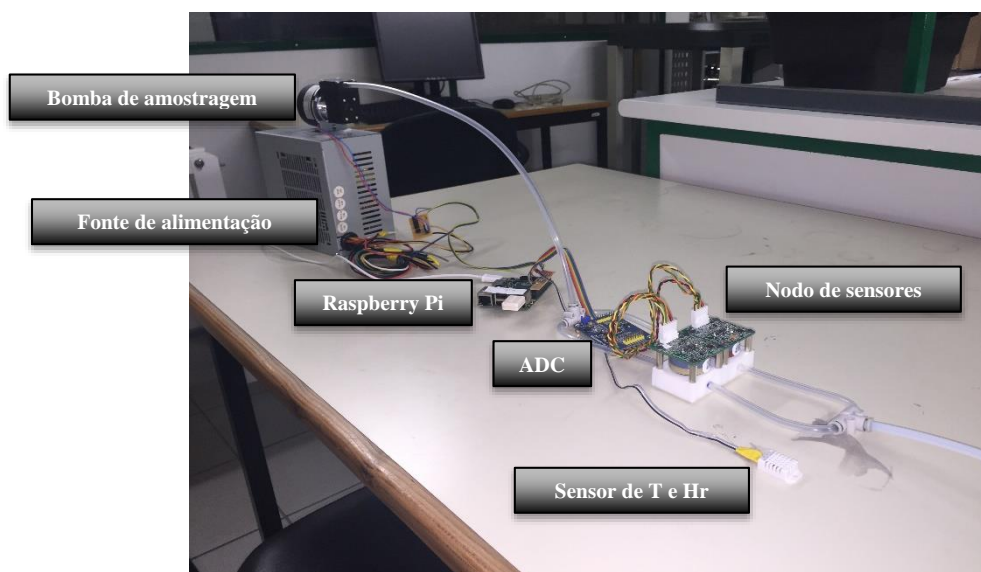


Figura 33 – Montagem completa de um sistema de amostragem.

4.2.2 SOFTWARE

Todos os componentes digitais do sistema, são controlados numa camada de processamento através de softwares específicos, desenvolvidos para o efeito, dos quais se enumeram:

- Software para conversão na ADC de sinais analógicos em digitais para leitura em SO de base Linux do Raspberry Pi;
- Filtro digital do tipo FIR (resposta de impulso finito) para redução de ruído do sistema;
- Software para aquisição de dados do sensor de Temperatura e Humidade Relativa;
- Software para controlo e ajuste do caudal da bomba de amostragem;
- Software de gestão de base de dados e servidor web que armazena e disponibiliza dados;

4.2.3 CUSTO

Mesmo não sendo o principal objetivo do presente trabalho o desenvolvimento de um sistema de monitorização de baixo custo na sua versão final, interessa compreender qual o real custo das soluções desenvolvidas para testes e aferir a sua real viabilidade económica e se os mesmos se apresentam realmente como soluções de baixo custo. Na Tabela 9 são apresentados, de forma aproximada, todos os custos associados ao desenvolvimento de cada um dos sistemas testados.

Tabela 9 – Custos globais por sistema.

Item	Custo (S/ IVA)
Linha de amostragem (Incluindo tubagens, cabeças de amostragem e ligadores)	50,00€
Cluster de sensores (Alphasense NO2 – B42F + Alphasense OX – B421 + 2 placas ISB)	223,00€

CAPÍTULO 4
CASO PRÁTICO

Item	Custo (S/ IVA)
ADC	20,43€
Sensor de temperatura e humidade relativa	10,35€
Bomba de amostragem	141,50€
Raspberry Pi 1 B+	36,05€
(Inclui modem Wi-Fi USB para comunicação)	
Fonte de alimentação	19,90€
Cabelagem, acessórios e ligadores	10,00€
Total	511,23€

Tendo em consideração que, o custo aproximado de 2 analisadores de NO₂ e O₃ de referência rondaria os 18.000€ (s/IVA) e o valor final dos sistemas desenvolvidos, ainda que sem qualquer caixa ou isolamento exterior, se fixa num valor pouco acima dos 500€ (s/IVA), ou seja, apenas 3% do valor do conjunto de analisadores de referência, podemos considerar que em termos económicos, estamos perante um sistema de monitorização da qualidade do ar de muito baixo custo.

4.2.4 ESQUEMA OPERACIONAL

A Figura 34 apresenta, de forma esquemática, o diagrama de funcionamento dos sistemas desenvolvidos no âmbito do presente trabalho de investigação.

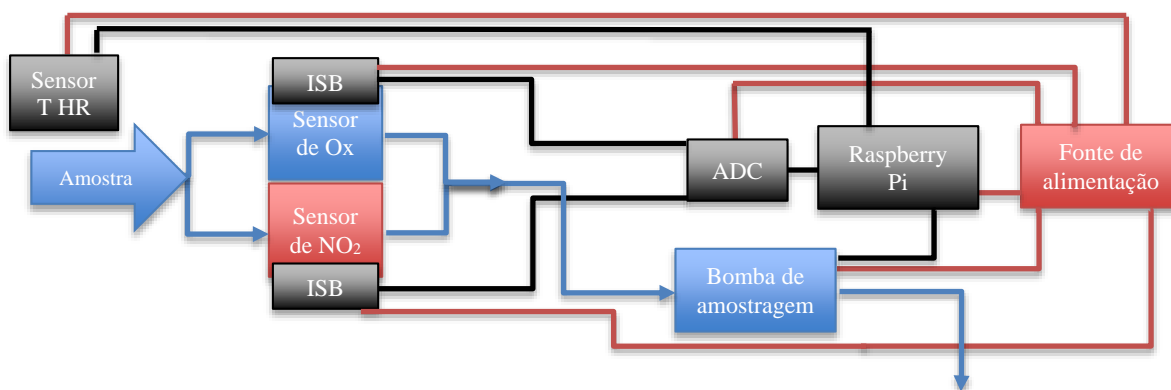


Figura 34 – Diagrama de funcionamento do sistema desenvolvido. A azul estão indicados os fluxos de ar amostrado, a preto a comunicação de dados e a vermelho a alimentação elétrica de cada componente.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

No presente ponto são apresentados todos os equipamentos utilizados no decorrer dos ensaios efetuados no âmbito da presente tese, sendo ainda realizada, de forma muito sumária, uma descrição do princípio de funcionamento dos mesmos.

4.3.1.1 ANALISADOR DE OZONO

Como analisador de referência do ozono foi utilizado um analisador Horiba APOA-370. Este utiliza o método não dispersivo de absorção ultravioleta, isto é, a amostra de ar entra numa câmara de reação onde a sua propriedade ótica pode ser mensurável. Para este caso específico, o método é baseado em absorção da radiação ultravioleta, sendo a concentração de O₃ calculada a partir da absorção de radiação ultravioleta no comprimento de onda de 253,7 nm. Segundo o certificado de aprovação do equipamento utilizado, o mesmo apresenta uma incerteza expandida de 8% para utilização na gama de 0 a 10ppm e para limiar de alerta horário, o que o coloca como analisador de referência (incerteza inferior a 15% de acordo com a Diretiva 2008/50/EC) adequado para monitorizações ambientais (TÜV Rheinland, 2006).

Na Figura 35 é apresentado desenho esquemático do analisador de ozono utilizado na realização dos ensaios.

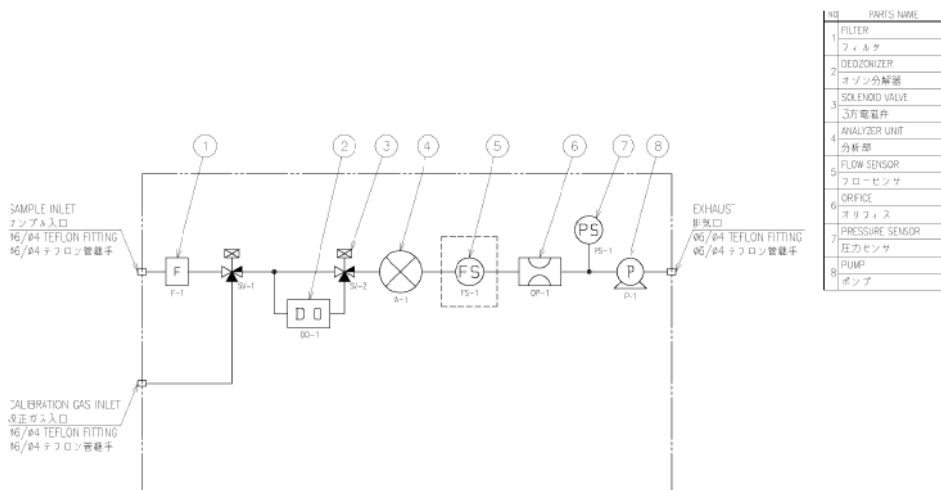


Figura 35 – Desenho esquemático do funcionamento do analisador Horiba APOA-370 (HORIBA, Ltd., 2009).

4.3.1.2 ANALISADOR DE DIÓXIDO DE AZOTO

Como analisador de referência de óxidos de azoto foi utilizado um analisador um Environnement S.A. AC32M. Este é um analisador de monóxido e dióxido de azoto desenvolvidos para monitorização de baixas concentrações dessas espécies em ar ambiente.

O princípio de funcionamento consiste na recolha de uma amostra com ajuda de uma bomba externa para uma câmara de reação onde o NO reage com O₃ e oxidado para a forma molecular NO₂. A perda de energia e o regresso das moléculas de NO₂ excitadas ao seu estado fundamental é efetuado através da emissão de luz (quimiluminescência) que é medida pelo analisador sendo o sinal medido proporcional ao número de moléculas de NO e NO₂ contidas na amostra.

Segundo o certificado de aprovação do equipamento utilizado, o mesmo apresenta uma incerteza expandida de 5% para utilização na gama de 0 a 400µg/m³ e para valor limite horário, o que o coloca como analisador de referência (incerteza inferior a 15% de acordo com a Diretiva 2008/50/EC) adequado para monitorizações ambientais (TÜV Rheinland, 2007).

Na Figura 36 é apresentado desenho esquemático do analisador de dióxido de azoto utilizado na realização dos ensaios.

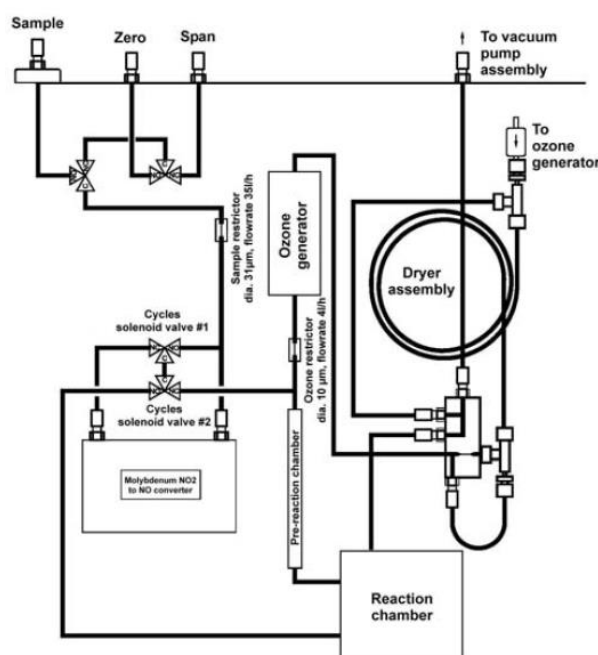


Figura 36 – Desenho esquemático do funcionamento do analisador Environnement S.A. AC32M (Environnement S.A., 2012).

4.3.1.3 SISTEMA DE CALIBRAÇÃO

Para proceder a calibrações, determinação de zeros e sensibilidade do sistema desenvolvido foi necessário utilizar um sistema de calibração. Foi utilizado um sistema de calibração multigás/multiponto com geração de ar zero e ozono regulável, LNI SONIMIX 6000C2.

Este calibrador é um instrumento concebido para calibrar manualmente, ou por controlo remoto até 6 analisadores dos mais diversos gases, tais como SO₂, HC, BTX, CO, NO_x e O₃.

Devido à sua capacidade de geração de ar zero, este instrumento não necessita de cilindros de ar purificado comprimido, tendo ainda a capacidade de gerar ozono e diluir gases que a ele estejam conectados para calibração de sistemas em variados pontos.

O SONIMIX 6000C2 é composto essencialmente por 5 partes (LN INDUSTRIES SA, 2001):

- Uma entrada para misturas de alta concentração de gases diluídos tais como NO, NO₂, SO₂, CO, HC, BTX, ou misturas de vários poluentes compatíveis no mesmo cilindro
- Um gerador de ar zero composto por um compressor interno com auto filtros regeneráveis para remover a humidade, O₃, NO_x, SO₂, HC, BTX, CO e CH₄.
- Um diluidor de gás binário com duas entradas (gás diluído e ar), com base num controlador de fluxo de massa capaz de gerar os valores de zero e diluições de 1/100 a 1/1000 sendo as pressões de entrada são monitorizados por dois interruptores de pressão.
- Um gerador de ozono regulado por luz UV com compensações para variações de temperatura e pressão atmosférica.

Para a geração de NO₂ nos ensaios desenvolvidos, foi utilizado um cilindro de gás comprimido de NO com uma concentração certificada de 19,58 ppm da “Linde Portugal”.

Na Figura 37 é apresentado desenho esquemático do sistema de calibração utilizado na realização dos ensaios.

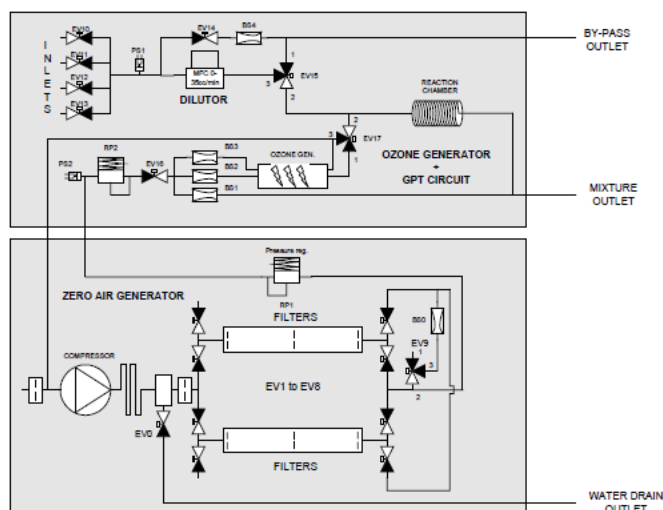


Figura 37 – Desenho esquemático do funcionamento do sistema de calibração LNI SONIMIX 6000C2 (LN INDUSTRIES SA, 2001).

4.3.1.4 CÂMARA CLIMÁTICA

De forma a conseguir controlar, nos ensaios de simulação ambiental, a temperatura e humidade relativa, foi utilizada uma câmara climática “aralab Fitoclima”. A mesma funciona nas gamas de temperatura de -20°C a $+180^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) e nas gamas de humidade relativa de 10% a 98% ($\pm 1\%$), permitindo programar a variação da temperatura e humidade relativa ao longo do tempo.

Na Figura 38 é apresentada a câmara climática utilizada na realização dos ensaios.



Figura 38 – Câmara climática aralab Fitoclima.

4.3.2 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA SENSIBILIDADE

A determinação da nova sensibilidade dos sistemas desenvolvidos foi efetuada de acordo com os seguintes pontos:

1. Geração de misturas de igual concentração de O_3 e NO_2 utilizando o calibrador (0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb de cada um dos compostos).
2. Montagem de circuito de ensaio com os sistemas em avaliação (e respetivo nodo de sensores) e analisadores de referência de O_3 e NO_2 em paralelo, de acordo com o

apresentado na Figura 39. Este tipo de montagem permitiu a determinação exata da concentração de cada espécie química gerada pelo calibrador, permitindo posteriormente o ajuste da resposta do sistema ao gás.

3. Injeção das misturas geradas com as concentrações definidas no circuito sob a forma de patamares de subida e descida (0ppb, 60ppb, 80ppb, 120ppb, 80ppb, 60ppb, 0ppb), cada um com 1 hora de extensão para permitir a estabilização dos sensores e do seu sinal de resposta.
4. Cálculo da sensibilidade dos sistemas desenvolvidos através do ajuste dos resultados obtidos nos sistemas alvo de ajuste com os resultados nos analisadores de referência.

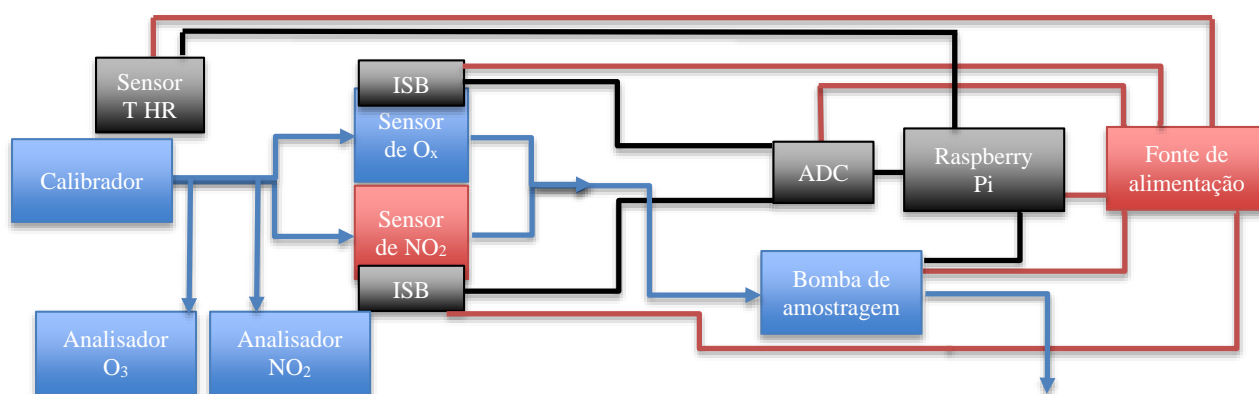


Figura 39 – Desenho esquemático do circuito montado para a determinação da nova sensibilidade dos sensores e sistemas testados.

4.3.3 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE ZEROS DE TENSÃO

A determinação dos zeros de tensão foi efetuada num procedimento idêntico ao efetuado para o cálculo da nova sensibilidade dos sistemas utilizados. No entanto, e dada a necessidade de avaliar a influência da temperatura e humidade relativa nos zeros de tensão dos sistemas, procedeu-se a essa mesma avaliação em clima controlado com recurso a uma câmara climática.

4.3.3.1 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NOS ZEROS DE TENSÃO

A avaliação da real influência das variações de temperatura e humidade relativa nos zeros de tensão dos novos sistemas foi efetuada de acordo com os seguintes pontos:

1. Geração de ar zero utilizando o calibrador;
2. Montagem de circuito de ensaio com os sistemas em avaliação (e respetivos nodos de sensores) com analisadores de referência de O₃ e NO₂ em paralelo, de acordo com o apresentado na Figura 40. Este tipo de montagem permitiu a determinação exata da concentração, mesmo que vestigial, de cada espécie química no interior da câmara

- climática mesmo quando o ar injetado foi gerado pelo calibrador em modo de geração de ar zero, permitindo posteriormente o ajuste da resposta do sistema ao gás;
3. Inclusão dos sistemas em avaliação no interior da câmara climática;
 4. Injeção de ar zero na câmara climática;
 5. Programação da câmara climática para as 9 combinações possíveis entre humidades relativas de 30%, 50% e 70% e temperaturas de 10°C, 20°C e 30°C, correspondendo aos 9 ensaios a efetuar para cada um dos 2 sistemas e respetivos 4 sensores avaliados;
 6. Avaliação do efeito das diferentes combinações de humidade relativa e temperatura na resposta dos sistemas ao zero de tensão, tanto em termos de voltagem de output como de variabilidade de sinal;
 7. Determinação das fórmulas de cálculo dos zeros de tensão de cada sistema em função da temperatura ambiente a que o sistema está exposto, para ajuste dos resultados obtidos nos ensaios de ar ambiente em condições não controladas de temperatura e humidade relativa.

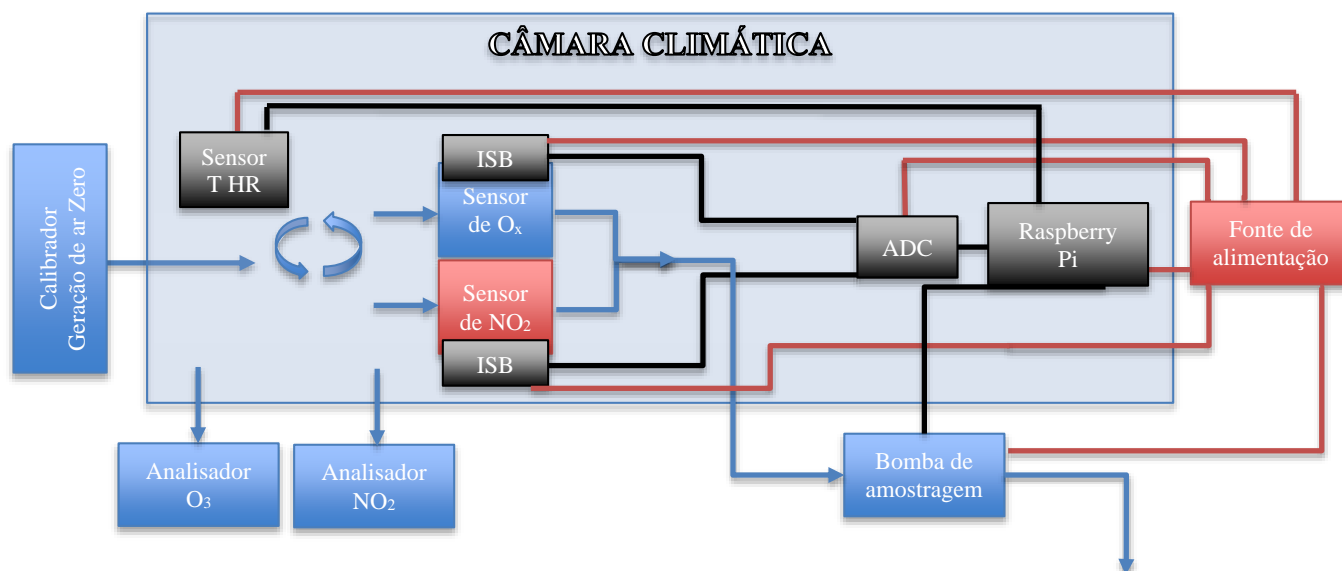


Figura 40 – Desenho esquemático do circuito montado para a avaliação da influência da temperatura e humidade relativa nos zeros de tensão dos sistemas testados.

4.3.4 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NO₂ E O₃ EM AR AMBIENTE EXTERIOR

Para avaliar a real capacidade de resposta dos sistemas desenvolvidos em situação de monitorização de ar ambiente em ambiente não controlado de temperatura e humidade relativa, foi efetuada uma avaliação em contínuo da qualidade do ar no parque de estacionamento da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu.

Essa avaliação foi efetuada de acordo com os seguintes pontos:

1. Montagem de circuito de ensaio com os sistemas em avaliação (e respetivos nodos de sensores) com analisadores de referência de O₃ e NO₂ em paralelo a efetuar amostragem do ar exterior a um dos laboratórios, de acordo com o apresentado na Figura 41. Este tipo de montagem permitiu a determinação exata da concentração, de cada espécie química no ar ambiente exterior, permitindo posteriormente a comparação entre os dois métodos;
2. Aplicação da correção da tensão em função da variação da temperatura para os zeros de tensão nos resultados obtidos, de acordo com as temperaturas de amostragem registadas pelo sensor de temperatura e humidade relativa no local onde o sistema de amostragem se encontrava (laboratório);
3. Avaliação do desempenho dos sistemas desenvolvidos por comparação com os resultados obtidos através dos métodos de referência.

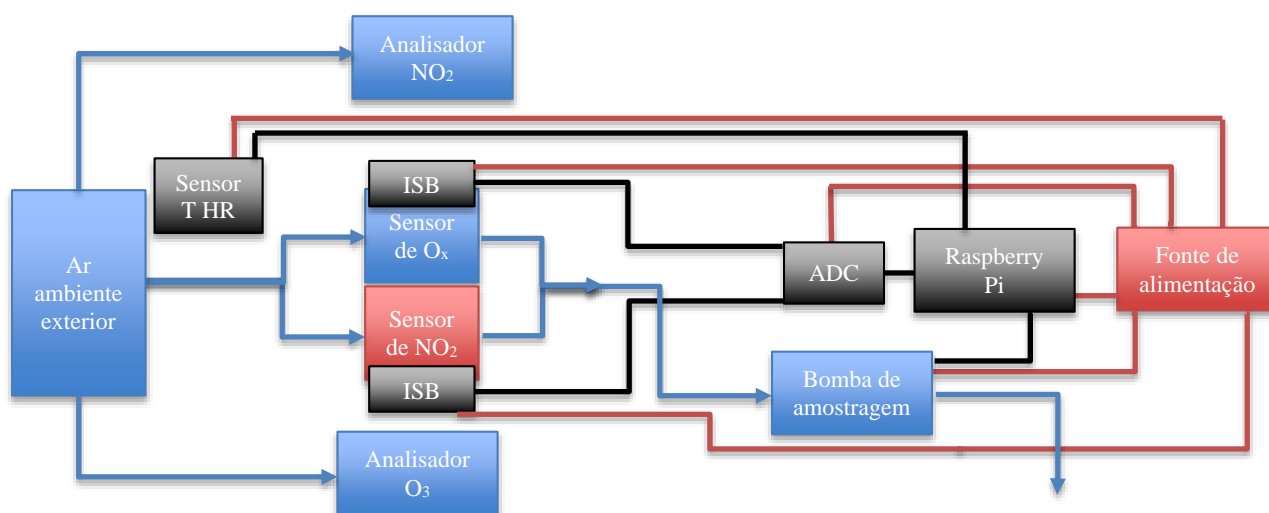


Figura 41 – Desenho esquemático do circuito montado para a avaliação das concentrações de NO₂ e O₃ em ar ambiente exterior.

4.3.5 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE O₃ E NO₂

A metodologia de cálculo da concentração das espécies em análise teve por base indicações do fabricante no que respeita à conversão do sinal obtido pelo sensor de mV para ppb. Teve-se em consideração a correção do efeito da temperatura na resposta do sistema (ver 4.4.2.1) e da sensibilidade (ver 4.4.1).

Note-se que o sinal obtido foi previamente tratado na camada de software onde foi aplicado um filtro digital de forma a reduzir o ruído de todo o sistema.

A conversão dos impulsos elétricos obtidos nos sensores de O₃ e NO₂ para uma concentração em µg/m³, foi efetuada de acordo com os seguintes passos

- **Correção do efeito da temperatura nos zeros de tensão**

$$WE \text{ corrigido} = WE - WE_{Vo}$$

$$Aux \text{ corrigido} = Aux - Aux_{Vo}$$

- **Conversão para ppb**

$$[O_3] \text{ ou } [NO_2] \text{ (ppb)} = \frac{WE \text{ corrigido} - AUX \text{ corrigido}}{S * 1000}$$

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

$$[O_3] \text{ ou } [NO_2] (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{101325 * \frac{MM}{1000} * [\text{ppb}]}{8,314 * 293}$$

Considerando a pressão de 1atm, temperatura de referência de 20°C.

Onde:

WE – Tensão do eletrodo WE (mV);

AUX – Tensão do eletrodo Aux (mV);

WE_{Vo} – Zero de tensão do eletrodo WE obtido em 4.4.2.1;

AUX_{Vo} – Zero de tensão do eletrodo AUX obtido em 4.4.2.1;

WE_{corrigido} – Tensão do eletrodo WE após correção do efeito da temperatura (mV);

AUX_{corrigido} – Tensão do eletrodo AUX após correção do efeito da temperatura (mV);

S – Sensibilidade do sensor obtida em 4.4.1;

MM – Massa molecular do gás avaliado em g/mol.

4.4 RESULTADOS

Os resultados obtidos nos ensaios realizados no âmbito da presente tese são de seguida apresentados.

Note-se que os ensaios seguiram uma ordem lógica, de acordo com a seguinte sequência:

1. Determinação da sensibilidade dos sistemas desenvolvidos;
2. Determinação dos zeros de tensão e verificação da influência da humidade relativa e temperatura, com determinação de fórmulas de cálculo dos zeros de tensão em função da temperatura de amostragem;
3. Avaliação do desempenho dos sistemas desenvolvidos por comparação com os métodos de referência em ar ambiente com e sem a aplicação de correção da temperatura nos zeros de tensão.

Os sensores foram sempre testados na mesma posição relativa dos sistemas durante todos os ensaios sendo o sistema 1 composto pelos sensores designados no presente trabalho por "Ox 158" e "NO2 515" e o sistema 2 composto pelos sensores designados por "Ox 155" e "NO2 520".

4.4.1 DETERMINAÇÃO DA SENSIBILIDADE

Os resultados obtidos pelos sistemas, relativos aos sensores do tipo Ox, quanto submetidos aos patamares de calibração de 0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb em termos de tensão, são apresentados na Figura 42.

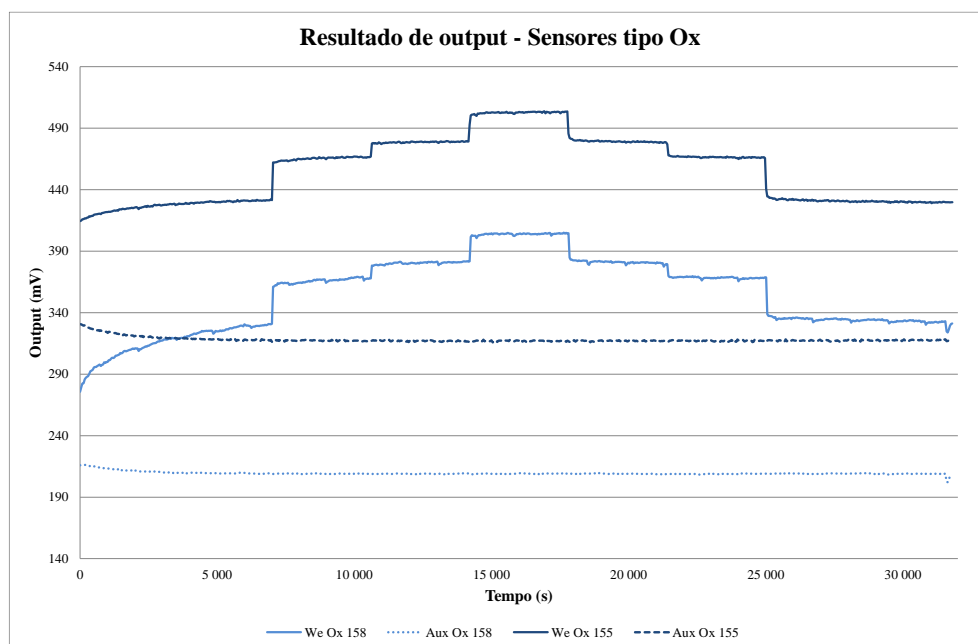


Figura 42 – Representação gráfica dos resultados, em tensão (mV), obtidos pelos sistemas relativos aos sensores de tipo Ox.

É possível verificar que ambos os sensores obtiveram aproximadamente a mesma resposta em termos de estabilização de sinal, tempos de subida e formação de patamares às diferentes concentrações injetadas (apesar de níveis de tensão algo superiores relativos ao sensor Ox 155).

Na Figura 43 e Figura 44, são apresentados os resultados obtidos pelos sistemas, relativos aos sensores do tipo Ox, quanto submetidos aos patamares de calibração de 0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb utilizando os zeros de tensão e a sensibilidade fornecidos pelo fabricante relativos aos sensores e as ISB adquiridas.

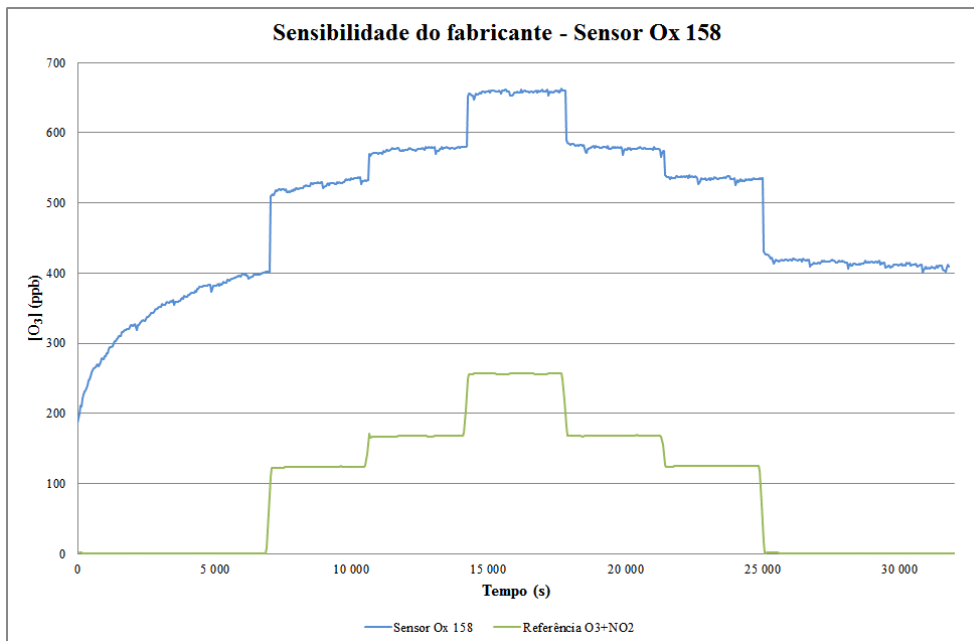


Figura 43 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos com o sistema 1 contendo o sensor Ox 158 utilizando dados do fabricante.

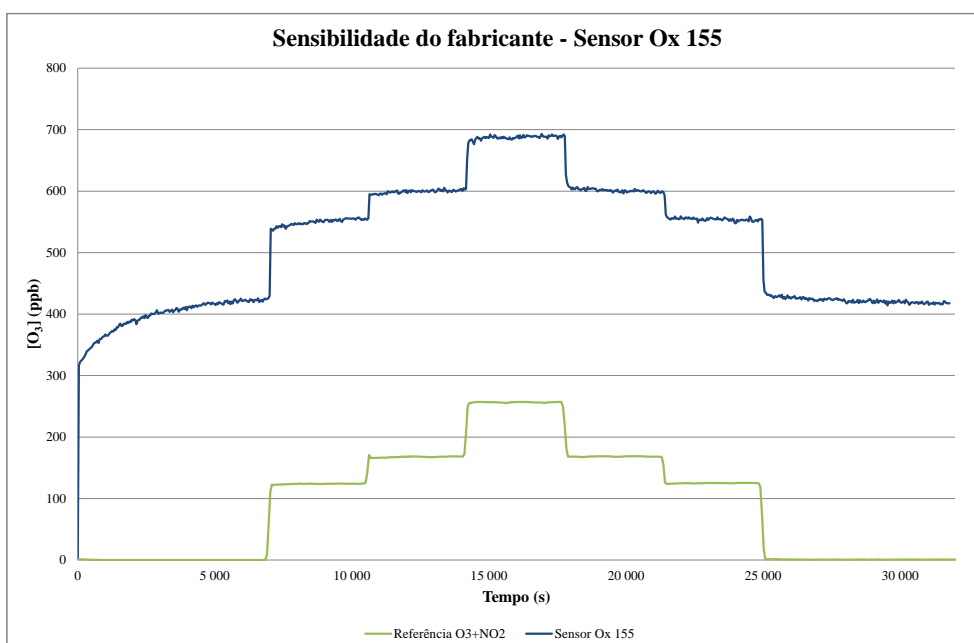


Figura 44 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos pelo sistema 2 contendo o sensor Ox 155 utilizando dados do fabricante.

Na Figura 45 e Figura 46, são apresentados os resultados obtidos pelos sistemas, relativos aos sensores do tipo Ox, quanto submetidos aos patamares de calibração de 0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb após o ajuste dos zeros de tensão e respectiva sensibilidade.

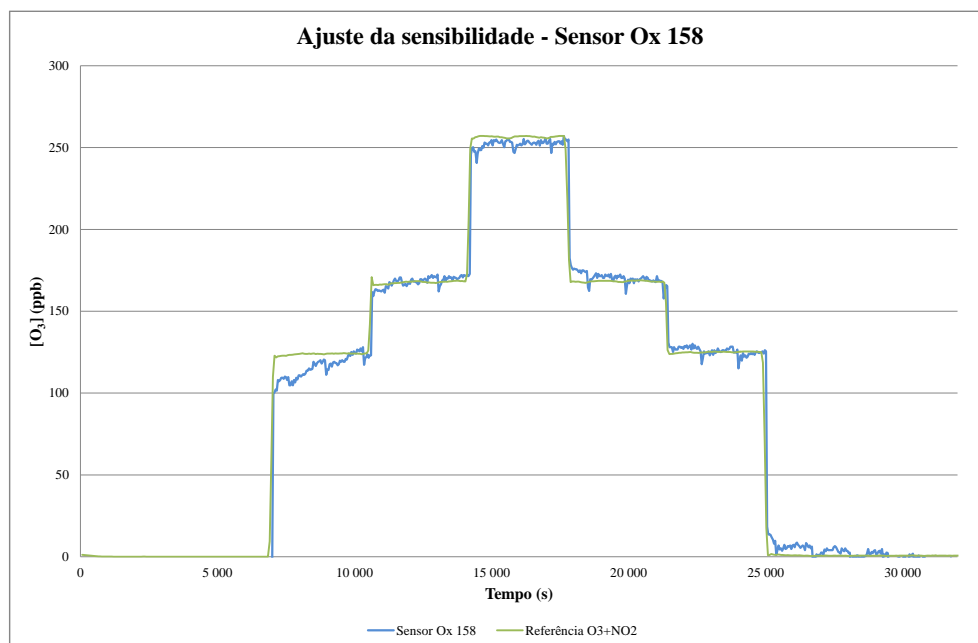


Figura 45 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste de sensibilidade e zeros de tensão do sistema contendo o sensor Ox 158.

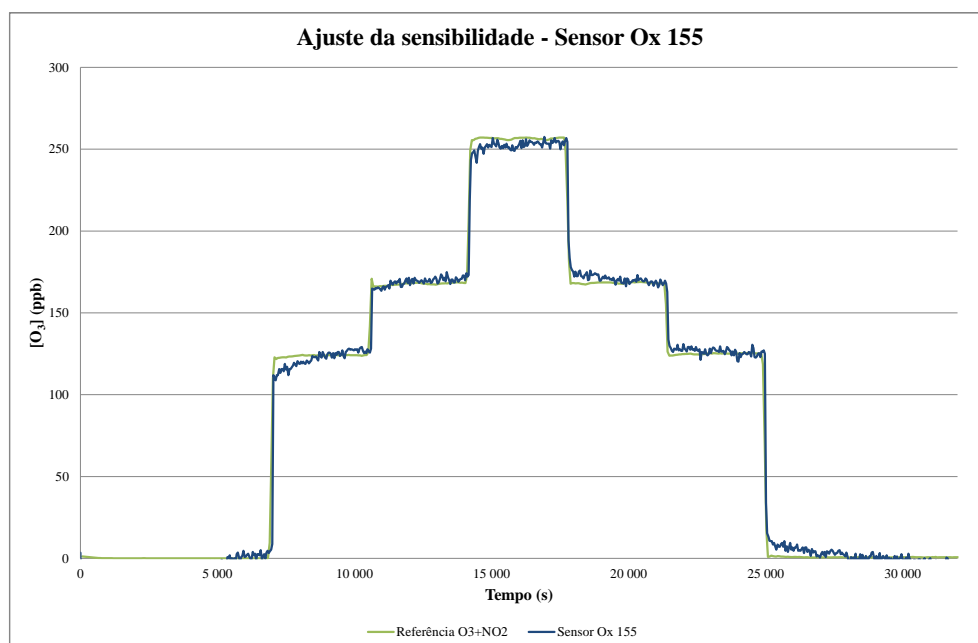


Figura 46 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste de sensibilidade e zeros de tensão do sistema contendo o sensor Ox 155.

Os resultados obtidos pelos sistemas, relativos aos sensores do tipo NO₂, quanto submetidos aos patamares de calibração de 0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb em termos de tensão, são apresentados na Figura 47.

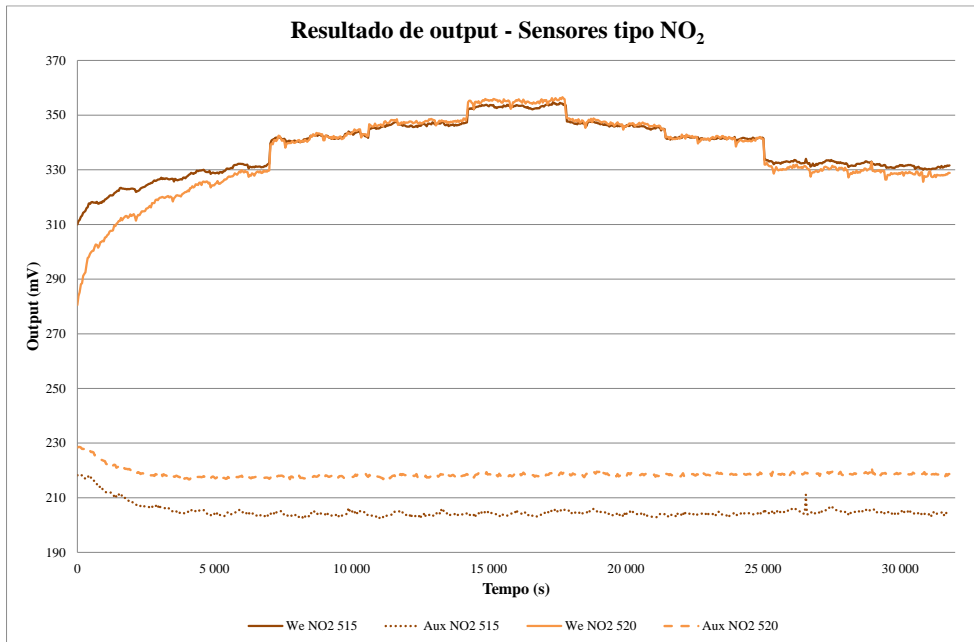


Figura 47 – Representação gráfica dos resultados, em tensão (mV), obtidos nos sistemas relativos aos sensores de tipo NO₂.

É possível verificar que também neste caso, ambos os sistemas obtiveram aproximadamente a mesma resposta em termos de estabilização de sinal, tempos de subida e formação de patamares às diferentes concentrações injetadas.

Na Figura 48 e Figura 49, são apresentados os resultados obtidos pelos sistemas, relativos aos sensores do tipo NO₂, quanto submetidos aos patamares de calibração de 0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb utilizando os zeros de tensão e a sensibilidade de origem, fornecidos pelo fabricante.

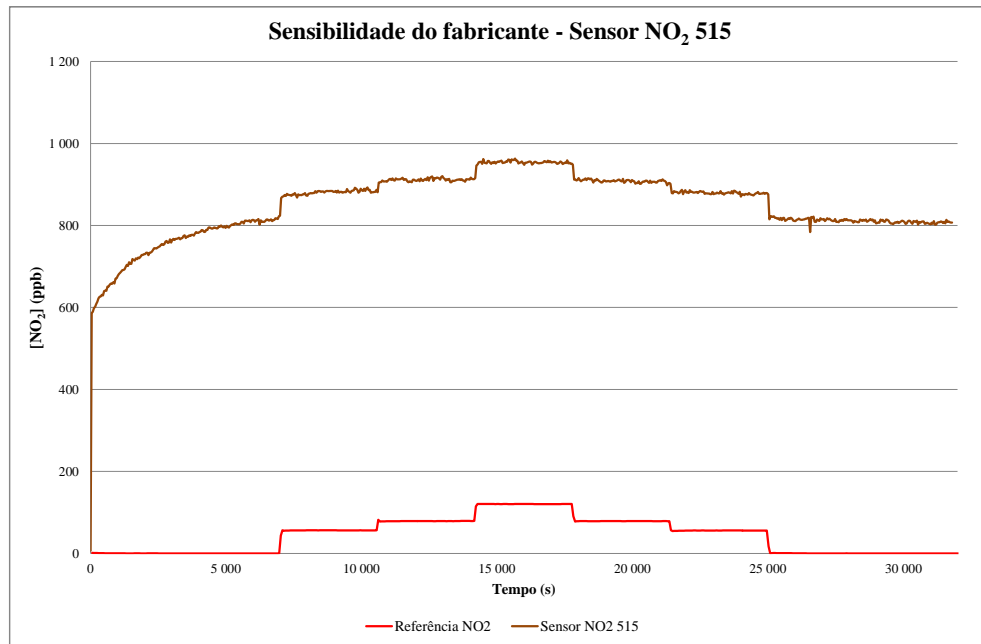


Figura 48 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos com o sistema 1 contendo o com sensor NO2 515 utilizando dados do fabricante.

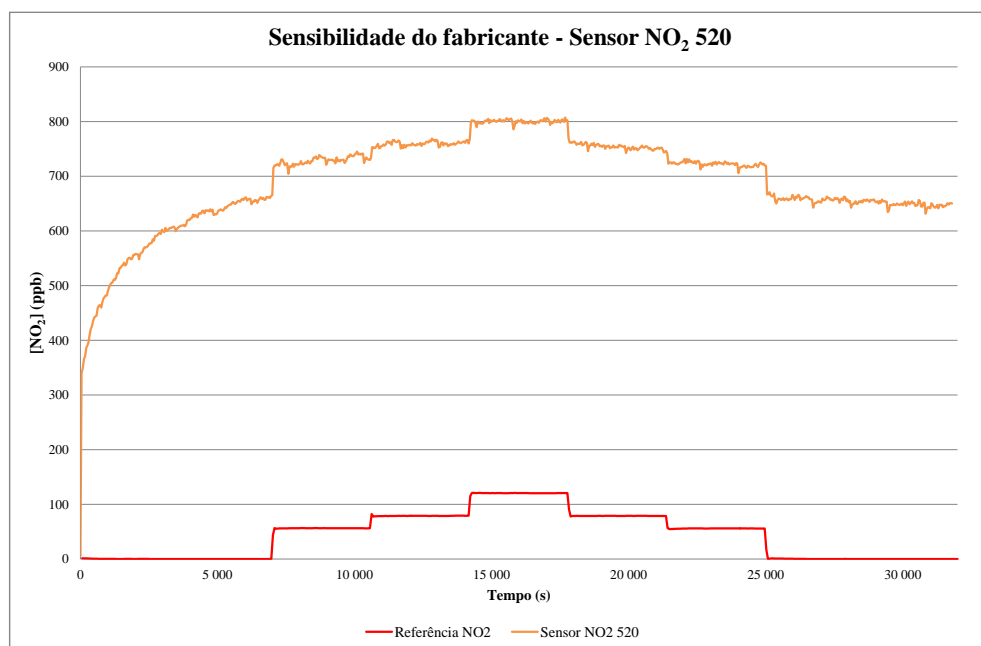


Figura 49 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos com o sistema 2 contendo o sensor NO2 520 utilizando dados do fabricante

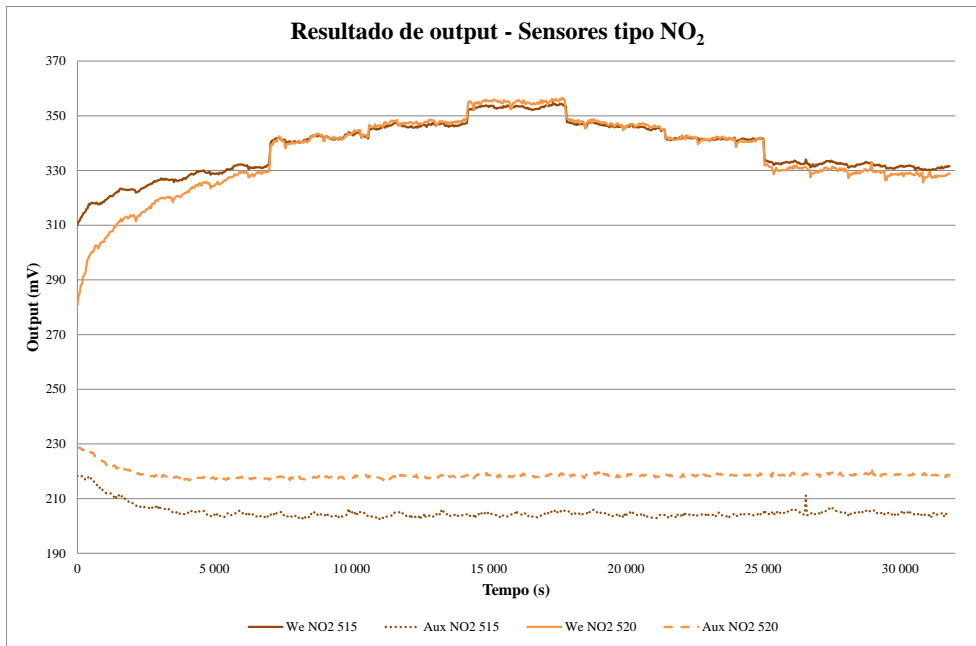


Figura 50 – Representação gráfica dos resultados, em tensão (mV), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão dos sistema, relativos aos sensores de tipo NO2.

Na Figura 51 e Figura 52, são apresentados os resultados obtidos pelos sistemas, relativos sensores do tipo NO2, quanto submetidos aos patamares de calibração de 0ppb, 60ppb, 80ppb e 120ppb após o ajuste dos zeros de tensão e respectiva sensibilidade.

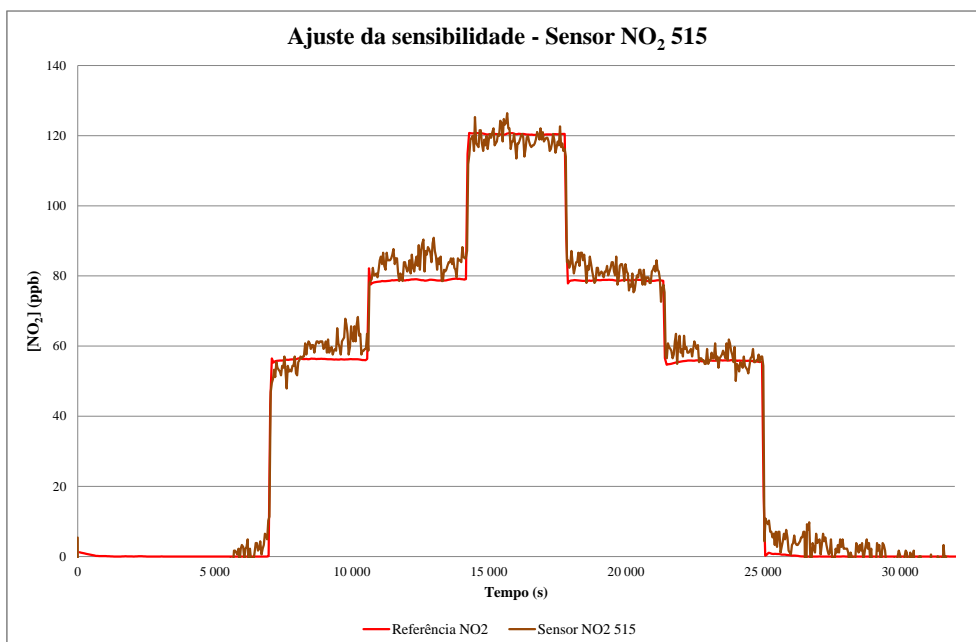


Figura 51 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão dos sistema 1 contendo o sensor NO2 515.

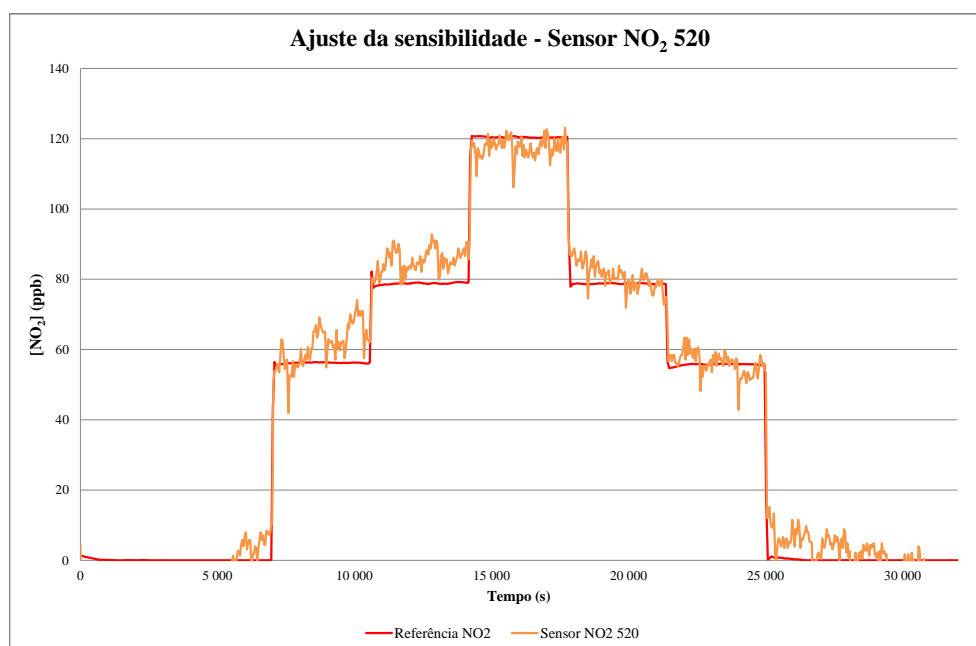


Figura 52 – Representação gráfica dos resultados, em concentração (ppb), obtidos após ajuste da sensibilidade e zeros de tensão dos sistema 2 contendo o sensor NO2 520.

É notório, pela análise dos resultados obtidos, o completo desajuste dos sinais e correspondentes concentrações obtidas utilizando os zeros e a sensibilidade de fábrica, quando comparados com os determinados após ajuste.

A Tabela 10 apresenta a variação, em porcentagem, dos zeros de tensão e sensibilidade necessária para ajuste dos resultados obtidos com as leituras de referência nos patamares de calibração.

Tabela 10 – Variação dos zeros de tensão e sensibilidades após ajuste.

Id Sistema/Id sensor	WeVo (mV)			AuxVo (mV)			Sensibilidade		
	Fábrica	Ajuste	Var.(%)	Fábrica	Ajuste	Var.(%)	Fábrica	Ajuste	Var.(%)
Sistema 1 / Ox 158	224	333,6	-33	218	209,1	4	287	279	3
Sistema 2 /Ox 155	330	430,3	-23	332	317,5	5	273	289	-6
Sistema 1 /NO2 515	233	331,7	-30	230	204,8	12	153	186	-18
Sistema 2 /NO2 520	229	329,2	-30	234	218,9	7	177	224	-21

Esta variabilidade demonstra a necessidade, já esperada, de efetuar a calibração para cada sistema de forma individualizada, fazendo o sensor parte de um conjunto de sistemas eletrônicos e respetiva variabilidade de sinal, não sendo suficiente a calibração de fábrica, uma vez que esta é só aplicável a cada conjunto Sensor/ISB nas condições específicas de ensaio.

Note-se que, os valores de sensibilidade obtidos serão os utilizados no ensaio de comparação com os analisadores de referência em ar ambiente para avaliação do desempenho dos sistemas desenvolvidos.

4.4.2 ZEROS DE TENSÃO

Tal como foi referido no ponto 4.3.3.1 e de forma a testar a resposta dos sistemas e respetivos sensores a variações de temperatura e humidade relativa numa gama normal de trabalho com temperaturas entre os 10°C e os 30°C e humidades relativas entre os 30% e os 70%, foram efetuados ensaios com as diferentes combinações de temperaturas e humidades relativas para testar as variações que os mesmos apresentavam nos zeros de tensão.

4.4.2.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA

Os resultados obtidos nos ensaios de determinação da resposta dos zero de tensão à variação da temperatura e humidade relativa para sistemas, relativos aos sensores do tipo Ox, avaliados são apresentados da Figura 53 à Figura 56.

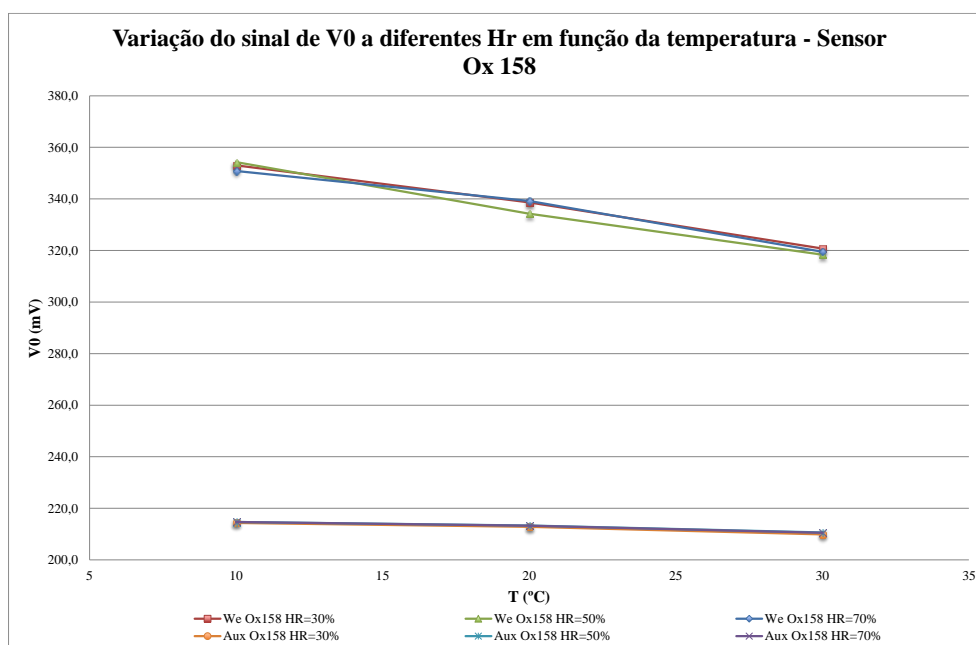


Figura 53 – Representação gráfica da variação dos sinais de V0 (mV) do sistema 1 contendo o sensor Ox 158 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.

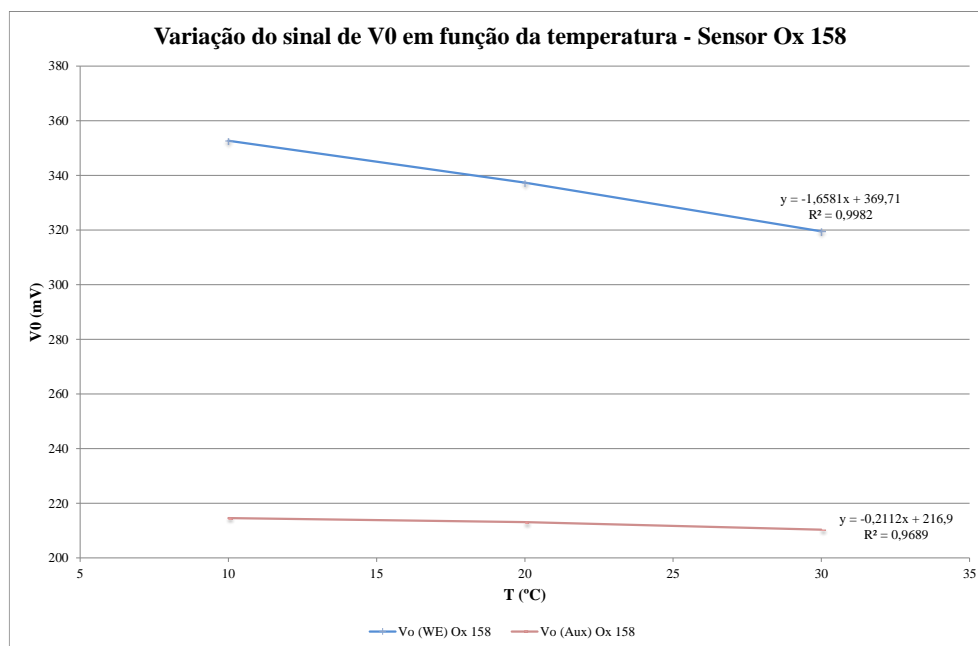


Figura 54 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sensor Ox 158 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).

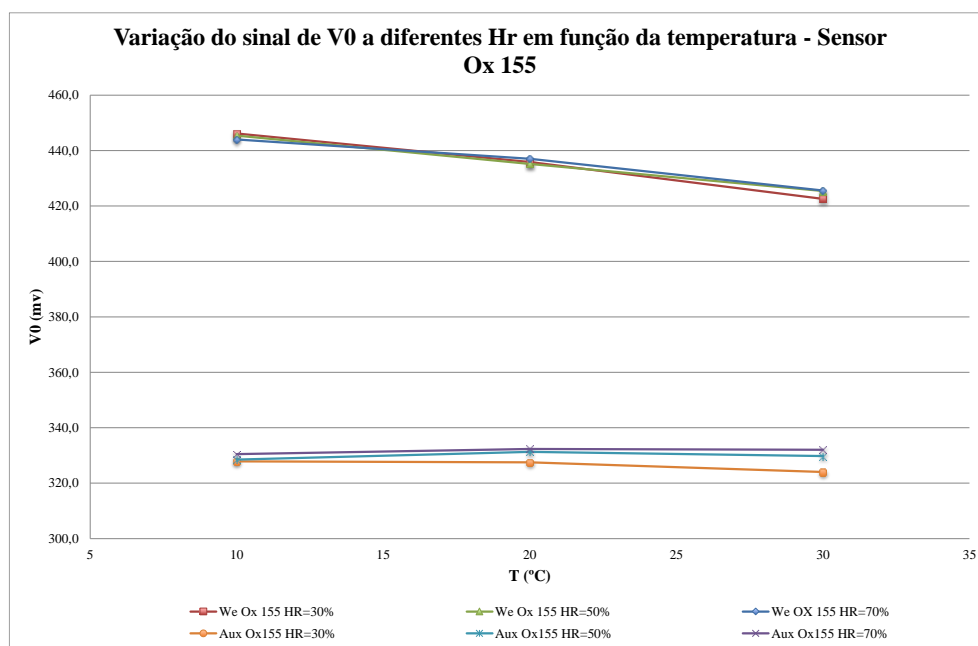


Figura 55 – Representação gráfica da variação dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor Ox 155 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.

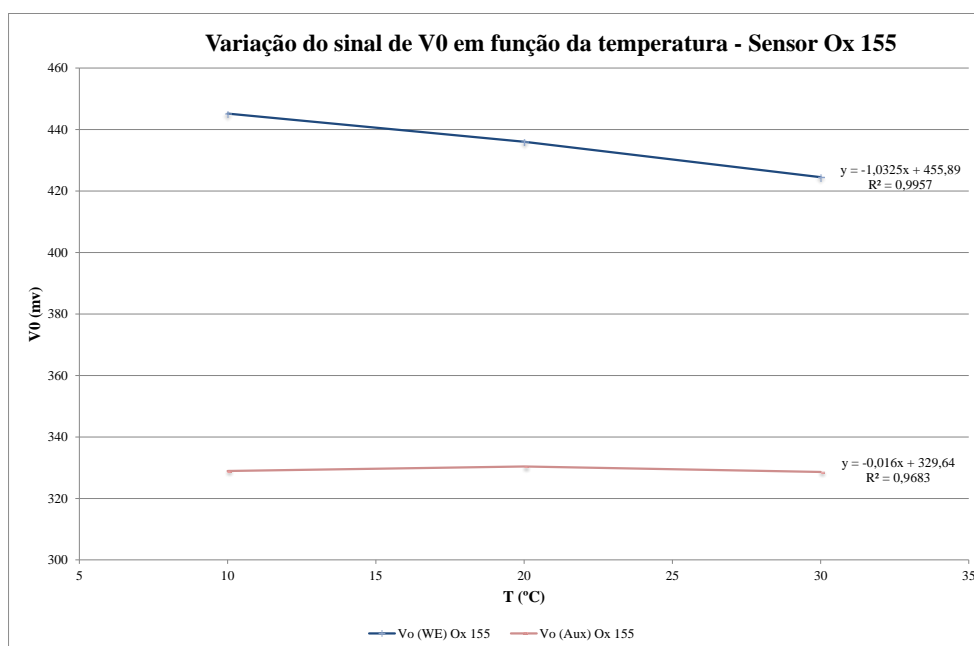


Figura 56 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor Ox 155 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).

Através da análise dos resultados obtidos para os sistemas, relativos aos sensores do tipo Ox, é possível verificar que a variação no sinal dos zeros de tensão em função da variação da humidade relativa para o intervalo testado é desprezável podendo, assim, utilizar-se a regressão linear da resultante das humidades relativas para obtenção das retas de cálculo dos zeros de tensão em função da temperatura de amostragem com coeficientes de correlação acima dos 95%.

Os resultados obtidos nos ensaios de determinação da resposta dos zero de tensão à variação da temperatura e humidade relativa para os sistemas avaliados, relativos aos sensores do tipo NO2, são apresentados da Figura 53 à Figura 56.

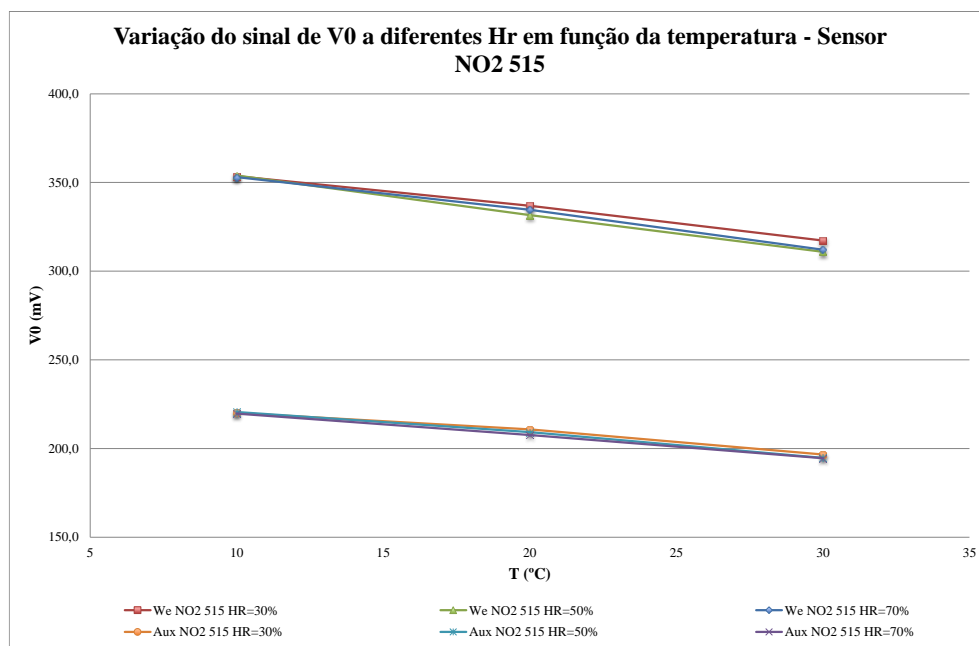


Figura 57 – Representação gráfica da variação dos sinais de V0 (mV) do sistema 1 contendo o sensor NO2 515 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.

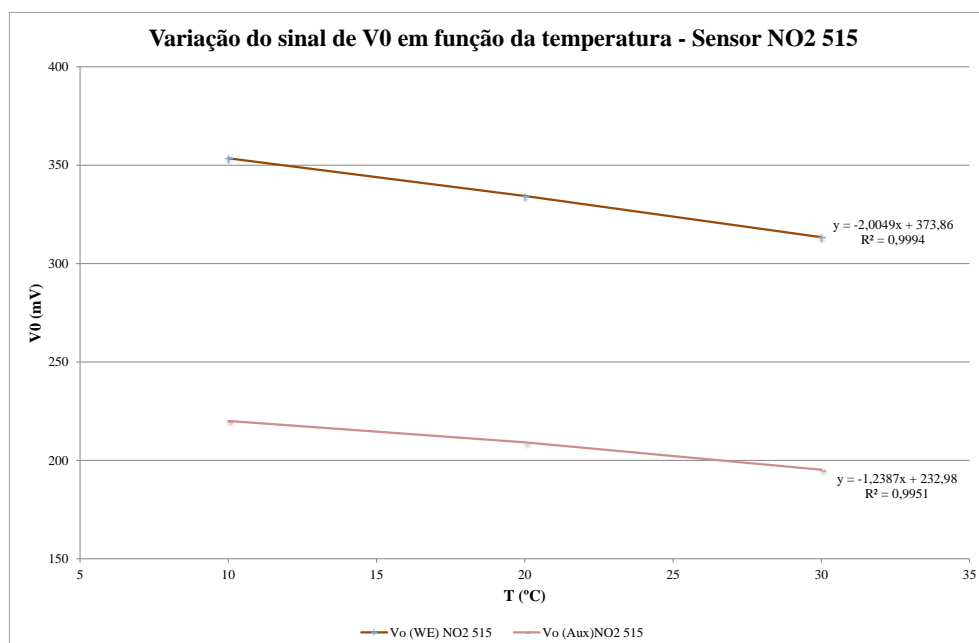


Figura 58 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sistema 1 contendo o sensor NO2 515 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).

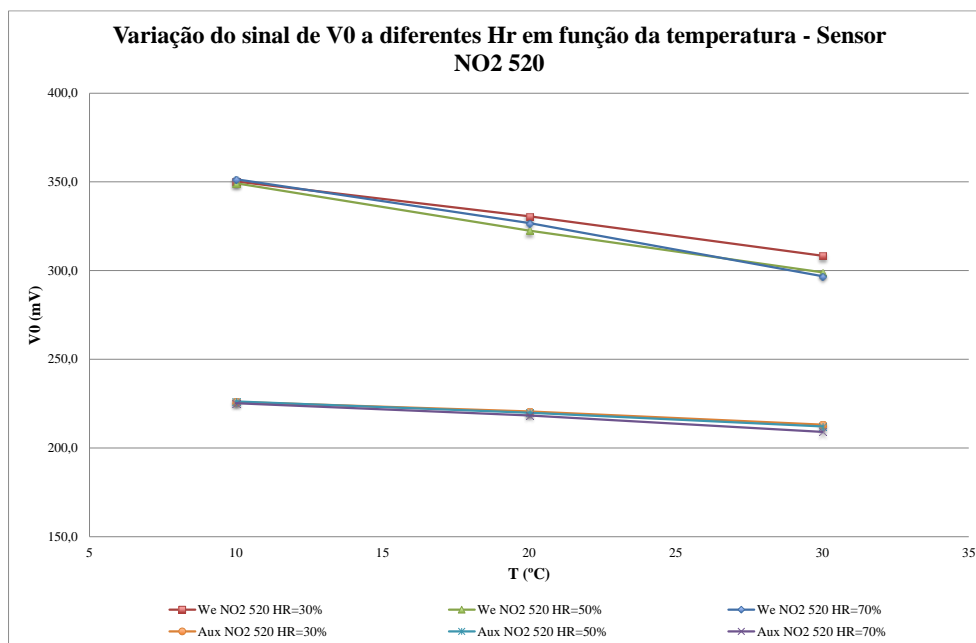


Figura 59 – Representação gráfica da variação dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor NO2 520 para Hr de 30%, 50% e 70% em função da temperatura.

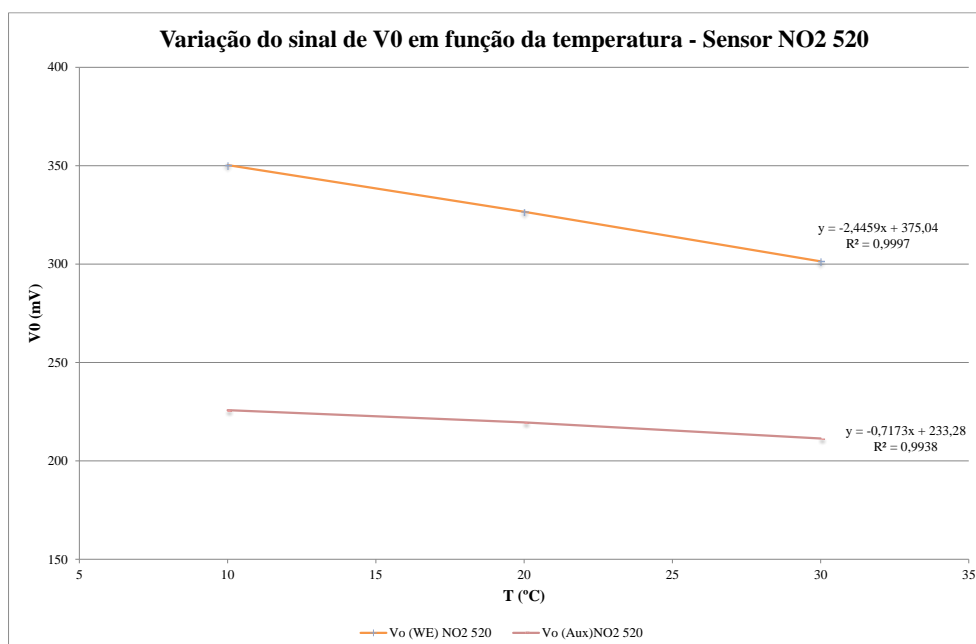


Figura 60 – Representação gráfica da variação resultante dos sinais de V0 (mV) do sistema 2 contendo o sensor NO2 520 em função da temperatura (retas de correção dos zeros de tensão em função da temperatura).

Através da análise dos resultados obtidos para os sistemas avaliados, relativos aos sensores do tipo NO2, e tal como nos resultados dos sistemas relativos aos sensores do tipo Ox, é possível verificar que a variação no sinal dos zeros de tensão em função da variação da humidade relativa para o intervalo testado é desprezável, podendo, assim utilizar-se a regressão linear da resultante

das humidades relativas para obtenção das retas de cálculo dos zeros de tensão em função da temperatura de amostragem com coeficientes de correlação acima dos 99%.

No entanto, é notória a maior influência da variação da temperatura nos zeros de tensão dado o maior declive obtido nas retas de correção do elétrodo de trabalho (We) de ambos os sistemas, com a descida de 1°C a significar um acréscimo aproximado de 2mV.

Na Tabela 11 são apresentadas as fórmulas de cálculo dos zero de tensão em função da correção da temperatura de amostragem obtidas através das regressões linear das resultantes da relação dos outputs de voltagem e as temperaturas.

Tabela 11 – Formulas de cálculo dos zero de tensão em função da temperatura.

Id Sistema/Id sensor	Correção da temperatura		
	Elétrodo	Fórmula de cálculo	R ²
Sistema 1 / Ox 158	We	WeV0 = -1,6581T + 369,71	0,9982
	Aux	AuxV0 = -0,2112T + 216,9	0,9689
Sistema 2 /Ox 155	We	WeV0 = -1,0325T + 455,89	0,9957
	Aux	AuxV0 = -0,016T + 329,64	0,9683
Sistema 1 /NO2 515	We	WeV0 = -2,0049T + 373,86	0,9994
	Aux	AuxV0 = -1,2387T + 232,98	0,9951
Sistema 2 /NO2 520	We	WeV0 = -2,4459T + 375,04	0,9997
	Aux	AuxV0 = -0,7173T + 233,28	0,9938

Note-se que, as fórmulas de cálculo dos zeros de tensão em função da temperatura de amostragem serão os utilizados no ensaio de comparação com os analisadores de referência em ar ambiente e condições de temperatura e humidade relativa não controladas, para correção dos valores obtidos e subsequente avaliação do desempenho dos sistemas desenvolvidos.

4.4.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SISTEMAS EM AR AMBIENTE EXTERIOR

A última etapa de teste dos sistemas desenvolvidos, tal como foi mencionado anteriormente, contemplou a avaliação da qualidade do ar ambiente exterior e da comparação com os analisadores de referência em ar ambiente e condições de temperatura e humidade relativa não controladas determinando o erro obtido para cada um dos casos. Foram efetuados dois ensaios, um primeiro com um universo de amostras curto (5 dias), doravante denominado de Fase 1, onde se verificou o impacto direto da correção da temperatura nos resultados obtidos, e um segundo ensaio, com um universo de amostras maior (31 dias), doravante denominado de Fase 2, com vista a efetuar novo ajuste da sensibilidade dos conjuntos sistema/sensor, por forma a reduzir ao mínimo os erros de amostragem dos sistemas.

4.4.3.1 FASE 1

Tal como anteriormente descrito o ensaio de Fase 1 consistiu num ensaio com um universo reduzido de amostras (5 dias), onde se verificou o impacto direto da correção da temperatura nos resultados obtidos por comparação com o analisador de referência.

A Figura 61 e Figura 62 apresentam os resultados instantâneos e médias horárias, respetivamente, obtidos pelos sensores do tipo Ox, sem qualquer correção da temperatura nos zero de tensão, bem como os resultados obtidos no analisador de referência.

A Figura 63 e Figura 64 apresentam os resultados instantâneos e médias horárias, respetivamente, obtidos pelos sensores do tipo Ox, com utilização de correção da temperatura nos zero de tensão, bem como os resultados obtidos no analisador de referência.

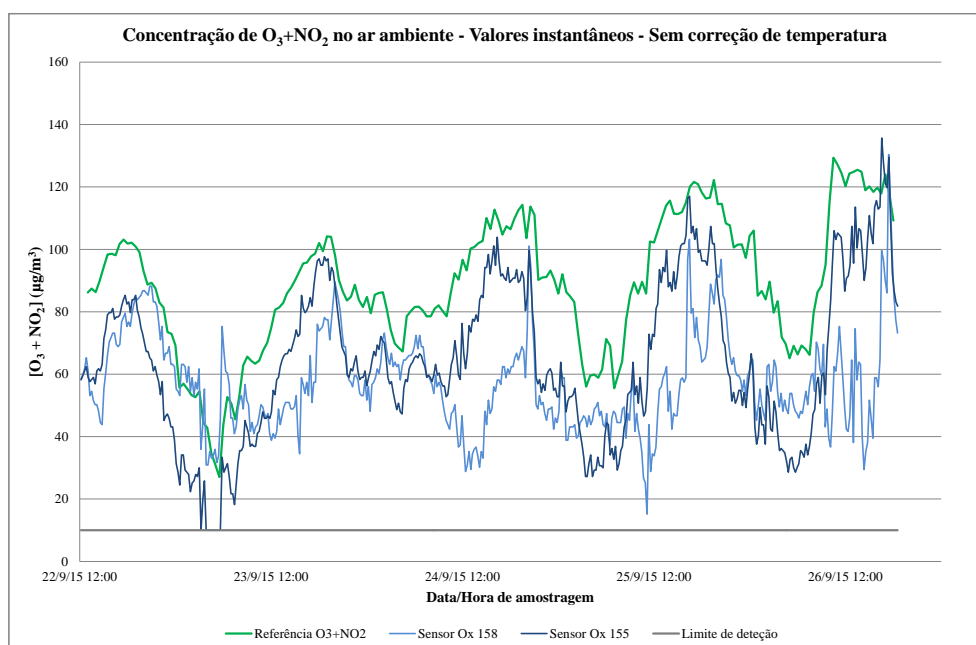


Figura 61 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de O₃+NO₂ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.

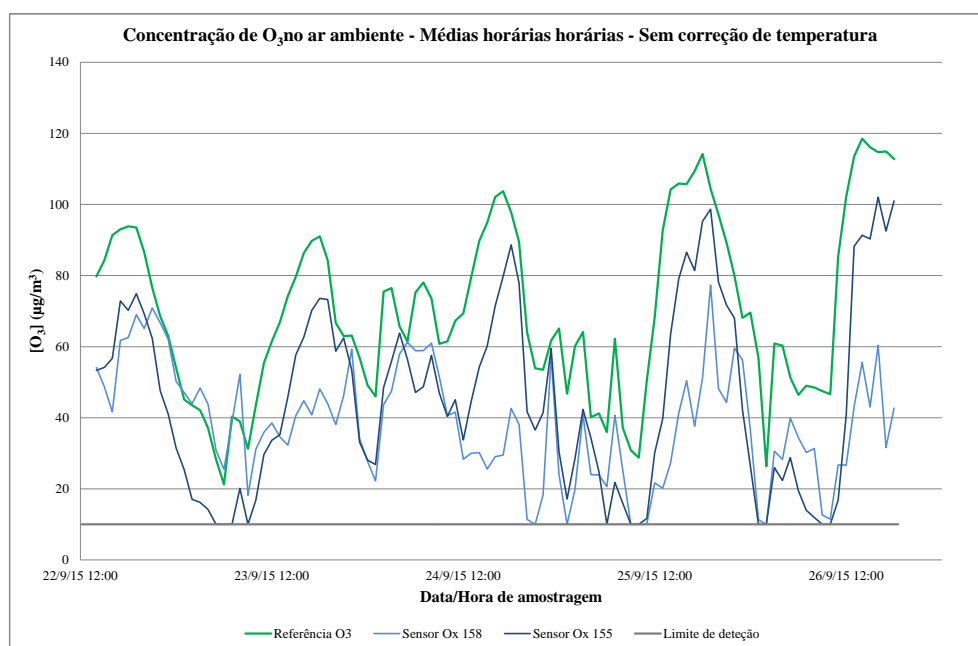


Figura 62 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.

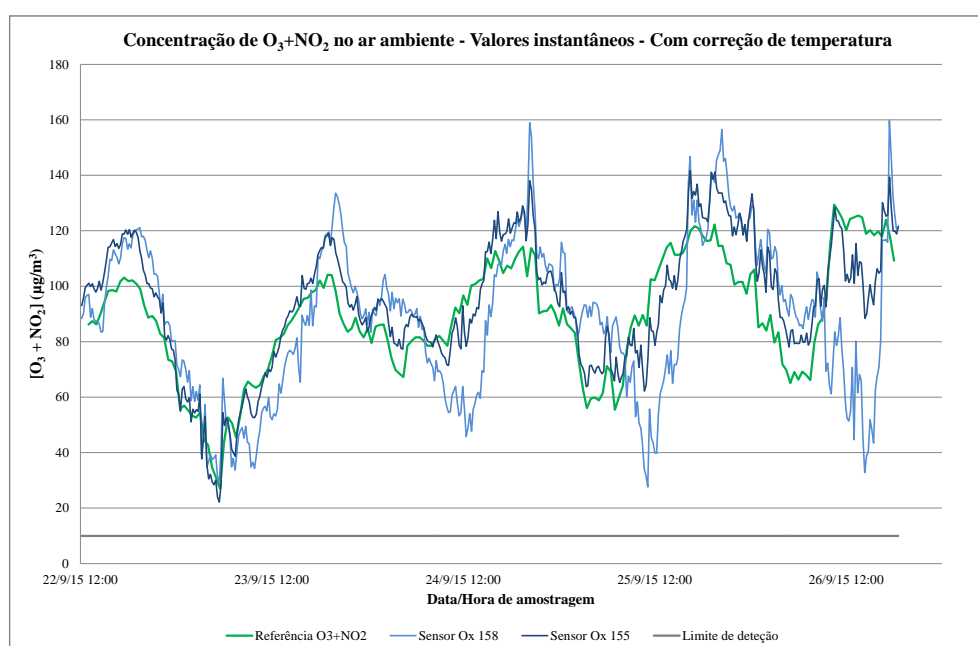


Figura 63 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de O₃+NO₂ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.

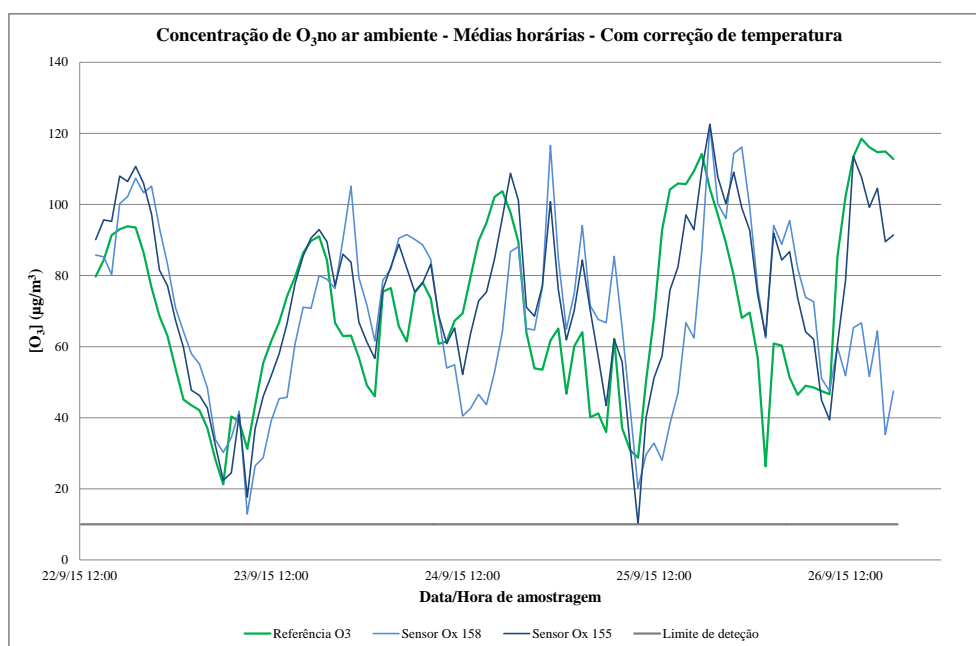


Figura 64 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.

Através da análise dos resultados obtidos, antes e depois da correção dos zeros de tensão, é possível afirmar que, para os sensores do tipo Ox utilizados em ambos os sistemas, é notório o ajuste provocado pela correção da temperatura nos resultados obtidos utilizando os sistemas aos valores obtidos pelo método de referência diminuindo assim o erro associado à medição. É ainda visível a boa resposta dos sensores avaliados com as curvas de concentração a acompanharem o padrão traçado pelo método de referência.

A Figura 65 e Figura 66 apresentam os resultados instantâneos e médias horárias, respectivamente, obtidos pelos sensores do tipo NO₂, sem qualquer correção da temperatura nos zero de tensão, bem como os resultados obtidos no analisador de referência.

A Figura 67 e Figura 68 apresentam os resultados instantâneos e médias horárias, respectivamente, obtidos pelos sensores do tipo NO, com utilização de correção da temperatura nos zero de tensão, bem como os resultados obtidos no analisador de referência.

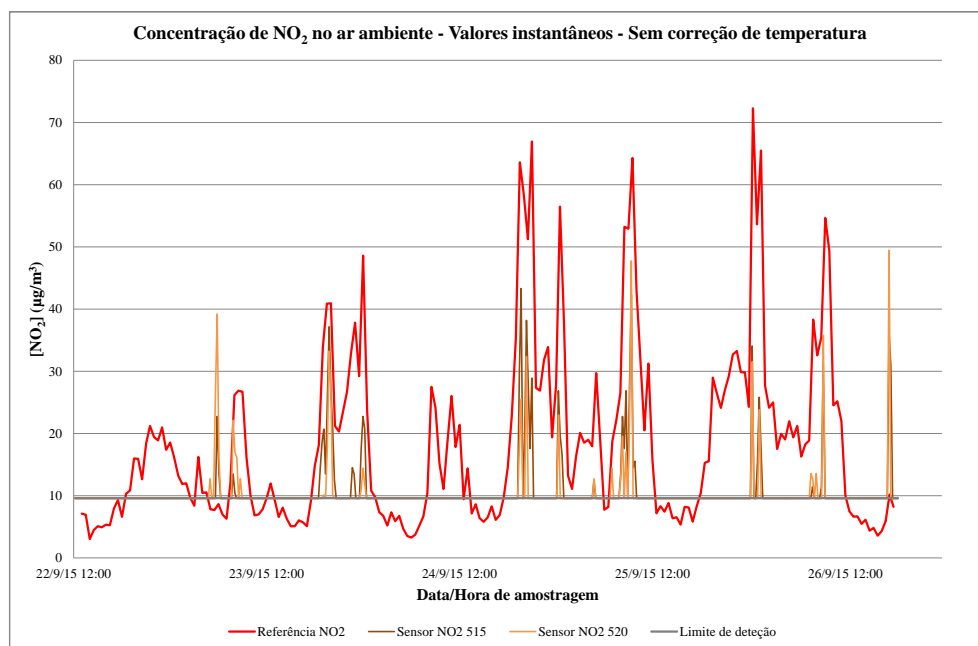


Figura 65 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.

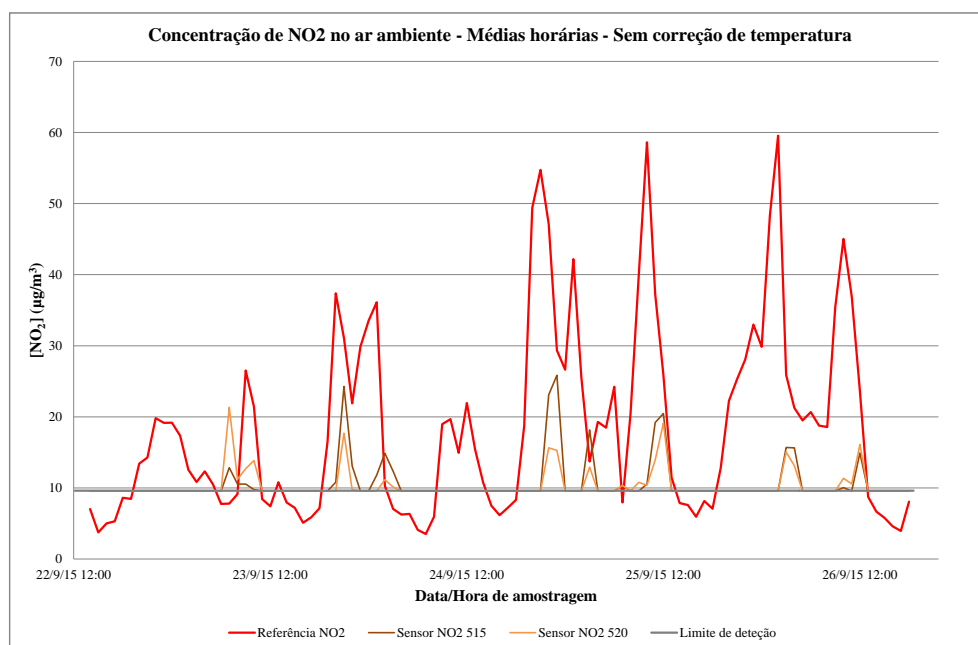


Figura 66 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos sem correção da temperatura.

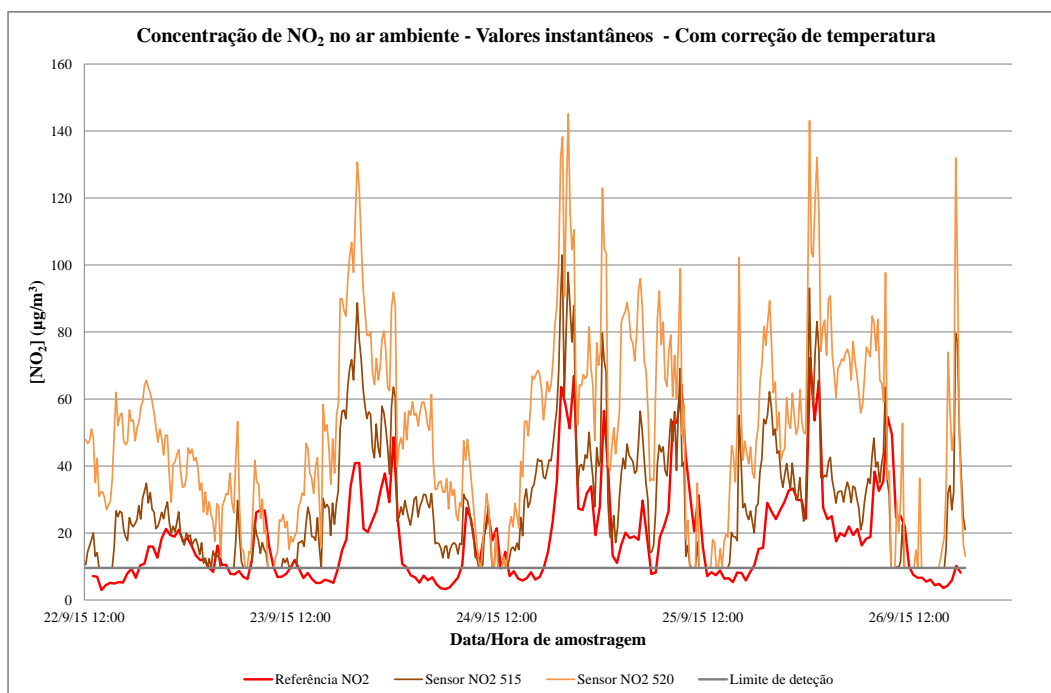


Figura 67 – Representação gráfica dos valores instantâneos de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.

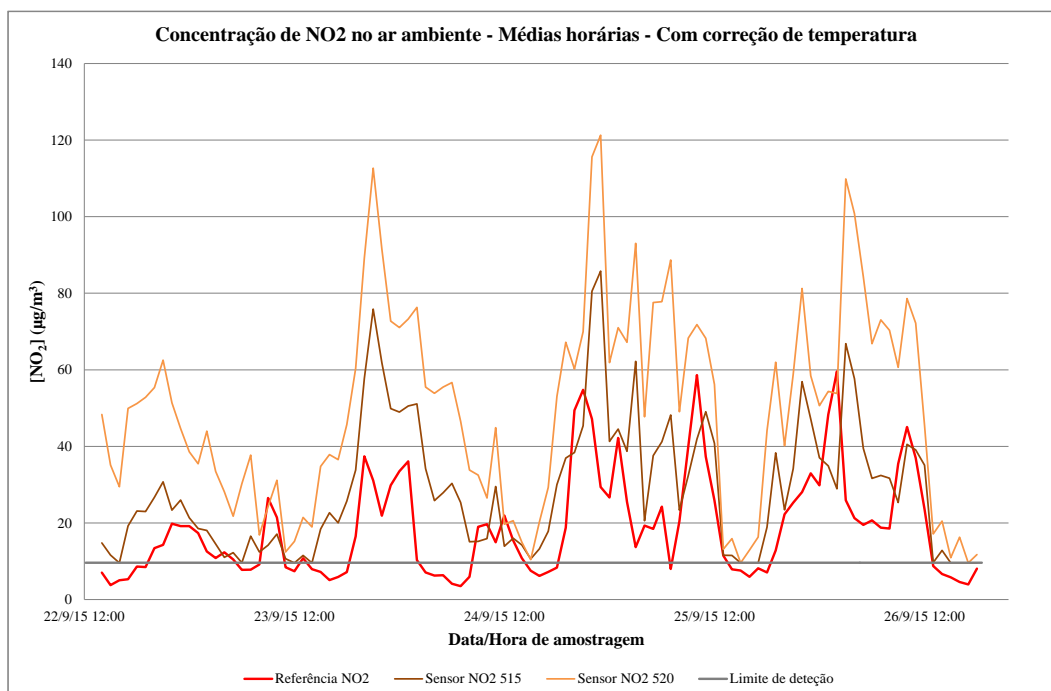


Figura 68 – Representação gráfica dos valores médios horários de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos com correção da temperatura.

Através da análise dos resultados obtidos, antes e depois da correção dos zeros de tensão, é possível afirmar que, para os sensores do tipo NO₂, e ao contrário do observado para os sensores Ox, a correção da temperatura nos resultados obtidos não permitiu o correto ajuste dos valores obtidos através dos sistemas desenvolvidos aos valores obtidos no analisador de

referência aumentando, até, o erro associado à medição. No entanto, foi visível a boa resposta dos sensores avaliados com as curvas de concentração a acompanharem o padrão traçado pelo método de referência.

Na Tabela 12 e Tabela 13 são sintetizados os resultados obtidos nos ensaios de avaliação do ar ambiente sob a forma de concentrações médias diárias de O₃ e NO₂, respectivamente, sem recurso e com recurso a correção dos zero de tensão em função da temperatura.

Na Tabela 14 são apresentados os desvios percentuais obtidos em função dos métodos de referência. Valores percentuais positivos indicam um incremento da concentração lida pelos sensores, enquanto valores percentuais negativos, indicam avaliação por defeito dos sensores testados.

Tabela 12 – Concentrações médias diárias de ozono (µg/m³) obtidas no ar ambiente.

Id Sistema/Id sensor	Concentração média diária de O ₃ (µg/m ³)									
	22/09/2015		23/09/2015		24/09/2015		25/09/2015		26/09/2015	
	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção
Sistema 1 / Ox 158	60,2	94,6	40,3	56,2	38,5	71,0	33,5	69,3	31,9	67,7
Sistema 2 /Ox 155	60,2	96,8	36,3	58,8	52,3	77,1	46,1	73,6	42,7	80,1
Referência de O₃	83,1		56,8		72,9		71,2		75,9	

Tabela 13 - Concentrações médias diárias de dióxido de azoto (µg/m³) obtidas no ar ambiente.

Id Sistema/Id sensor	Concentração média diária de NO ₂ (µg/m ³)									
	22/09/2015		23/09/2015		24/09/2015		25/09/2015		26/09/2015	
	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção
Sistema 1 /NO2 515	9,6	20,8	10,6	23,9	11,2	32,2	10,9	32,7	10,5	29,5
Sistema 2 /NO2 520	9,6	48,1	10,8	41,3	10,1	51,2	10,4	54,3	10,5	53,0
Referência de NO₂	10,5		14,7		18,5		21,9		23,2	

Tabela 14 – Desvios obtidos em relação aos valores obtidos através dos métodos de referência para os sensores testados.

Id Sistema Id sensor	Desvio obtido											
	22/09/2015		23/09/2015		24/09/2015		25/09/2015		26/09/2015		Valor médio	
	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção	Sem correção	Com correção
Sistema 1 Ox 158	-27%	14%	-29%	-1%	-47%	-3%	-53%	-3%	-58%	-11%	-43%	-1%
Sistema 2 Ox 155	-27%	17%	-36%	3%	-28%	6%	-35%	3%	-44%	6%	-34%	7%
Sistema 1 NO2 515	-9%	98%	-28%	63%	-39%	74%	-50%	49%	-55%	27%	-36%	62%
Sistema 2 NO2 520	-9%	358%	-26%	182%	-45%	177%	-52%	148%	-55%	128%	-37%	199%

Através dos resultados obtidos é possível concluir que os níveis de concentração de O₃ obtidos em sensores do tipo Ox, beneficiam significativamente com a correção dos zeros de tensão em função da temperatura, reduzindo o seu desvio, em termos médios 42% e 27%, fixando-se os

desvios relativamente ao método de referência em -1% e 7%, para o Sistema 1 (Sensor OX 158) e para o Sistema 2 (Sensor OX 155), respetivamente. Estes desvios, dada a sua ordem de grandeza, podem ser considerados bastante aceitáveis, fixando-se muito abaixo da incerteza expandida exigida para medições indicativas de 30%, fixada na Diretiva 2008/50/EC. No entanto, os testes efetuados não validam, de todo, os sistemas utilizados para a determinação de ozono, mesmo que para fins indicativos, exigindo-se uma bateria exaustiva de ensaios de acordo com o proposto pela Comissão Europeia no seu protocolo de avaliação e calibração de sensores (European Commission, 2013).

Pelo contrário, os resultados obtidos para os sensores do tipo NO₂ revelaram desvios bem superiores aos 25% fixados na Diretiva 2008/50/EC para medições indicativas de dióxido de azoto. Através dos resultados obtidos foi possível concluir que os níveis de concentração de NO₂ obtidos em sensores do tipo NO₂, são prejudicados com a correção dos zeros de tensão em função da temperatura, aumentando o seu desvio, em termos médios 98% e 236%, fixando-se os desvios relativamente ao método de referência em 62% e 199%, para o Sistema 1 (Sensor NO₂ 515) e Sistema 2 (Sensor NO₂ 520), respetivamente. No entanto, os testes efetuados, não invalidam, os sistemas utilizados para a determinação de dióxido de azoto.

Este comportamento demonstrou a necessidade de um novo ensaio, e significativo aumentando o universo de amostras, de forma a possibilitar novo ajuste da sensibilidade de cada sistema e respetivos sensores, por comparação dos resultados obtidos com analisadores de referência, tentativa de ajuste e diminuição do erro da amostragem.

4.4.3.2 FASE 2

Na Fase 2, e tal como descrito anteriormente, foi efetuado um ensaio com um universo de 31 dias de amostragem, com vista a efetuar novo ajuste da sensibilidade dos conjuntos sistema/sensor, por forma a reduzir ao mínimo os erros de amostragem dos sistemas testados na Fase 1.

A Tabela 15 apresenta a variação das sensibilidades necessária para ajuste dos resultados obtidos com as leituras de referência, utilizados nas duas fases de ensaio de amostragem de ar ambiente. As sensibilidades para a Fase 2 foram ajustadas de forma a obter-se o menor erro entre o resultado médio dos 31 dias de amostragem das concentrações obtidas nos sistemas e nos analisadores de referência.

Tabela 15 – Variação das sensibilidades após ajuste nas diferentes fases de ensaio.

Id Sistema/Id sensor	Sensibilidade			Erro – Valor médio – 31 dias (%)
	Fábrica	Ajuste – Fase 1	Ajuste – Fase 2	
Sistema 1 / Ox 158	287	279	279	0,11
Sistema 2 /Ox 155	273	289	289	2,59
Sistema 1 /NO ₂ 515	153	186	450	0,93
Sistema 2 /NO ₂ 520	177	224	650	20,13

Da Figura 69 à Figura 72 são apresentados os resultados da concentração de O₃ no ar ambiente obtidos utilizando o Sistema 1 equipado com o sensor Ox158 (valores finais de concentração de O₃ corrigidos pela subtração do resultado da concentração NO₂ obtidos no analisador de referência e determinado no mesmo sistema com o sensor NO₂ 515), e respectiva comparação com resultados obtidos no analisador de referência.

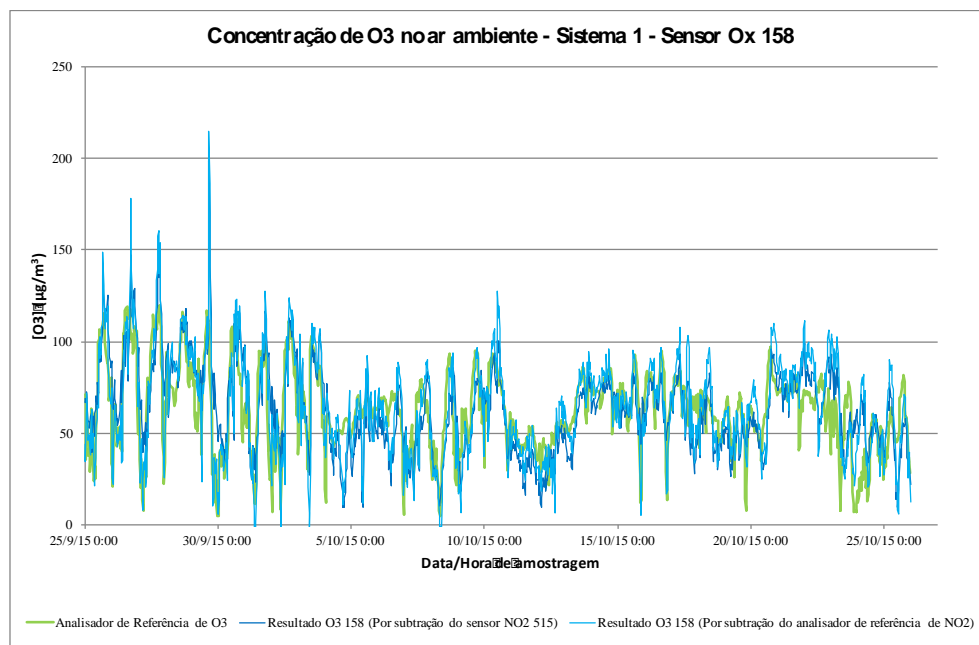


Figura 69 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158)

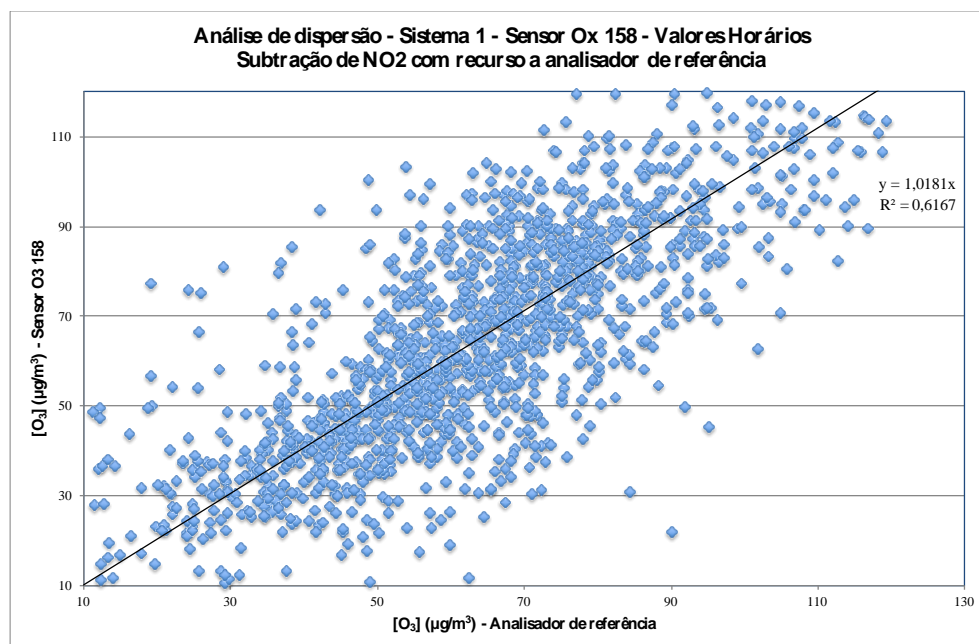


Figura 70 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).

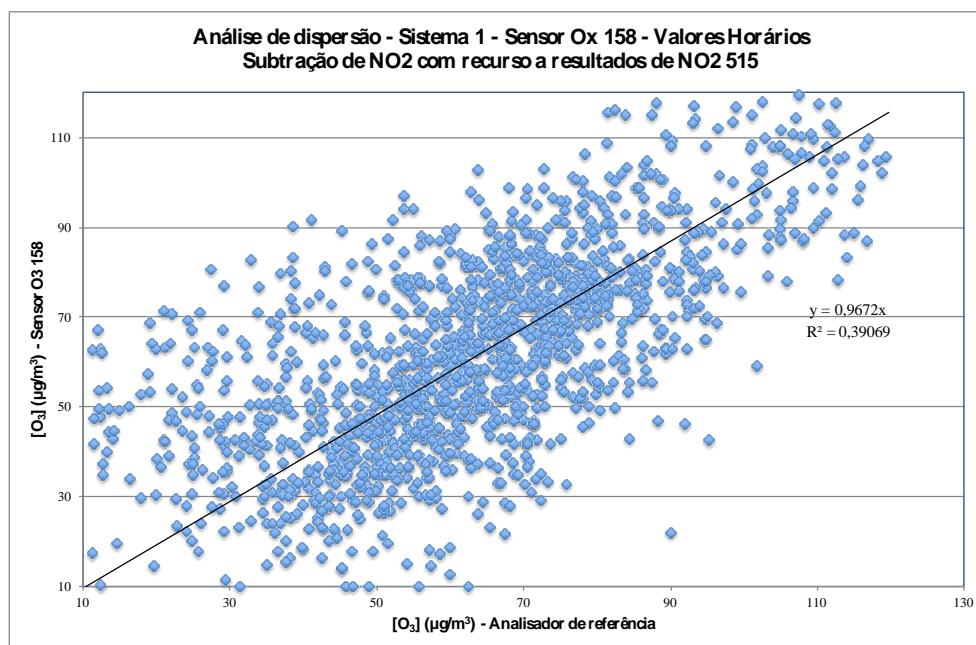


Figura 71 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO₂ efetuada utilizando a concentração obtida no sensor NO₂ 515).

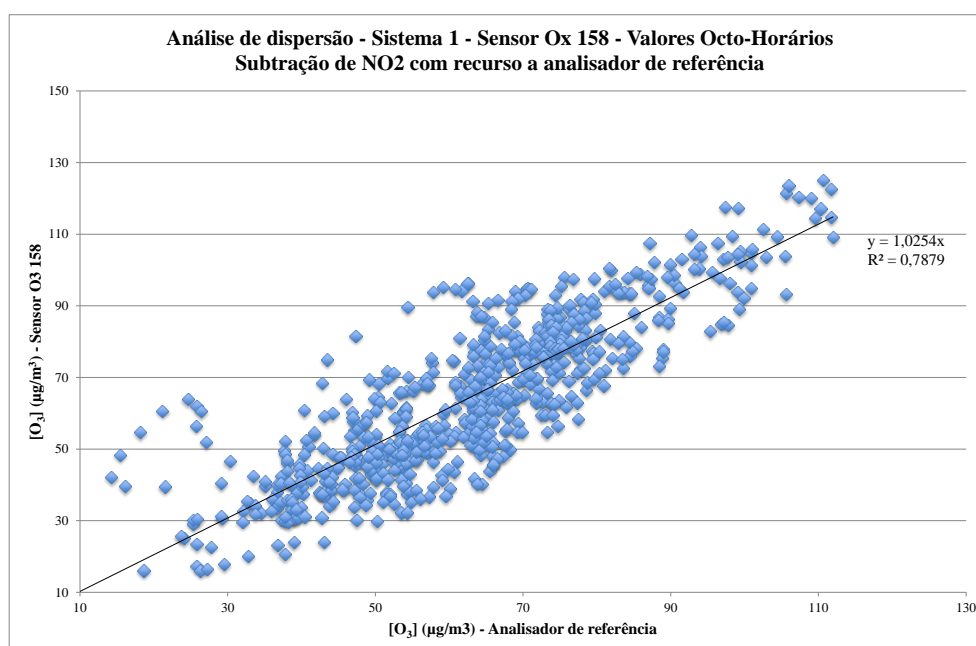


Figura 72 – Análise de dispersão dos valores octo-horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor OX158) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).

Da Figura 73 à Figura 76 são apresentados os resultados da concentração de O₃ no ar ambiente obtidos utilizando o Sistema 2 equipado com o sensor Ox155 (valores finais de concentração de O₃ corrigidos pela subtração do resultado da concentração NO₂ obtidos no analisador de

referência e determinado no mesmo sistema com o sensor NO2 520), e respectiva comparação com resultados obtidos no analisador de referência.

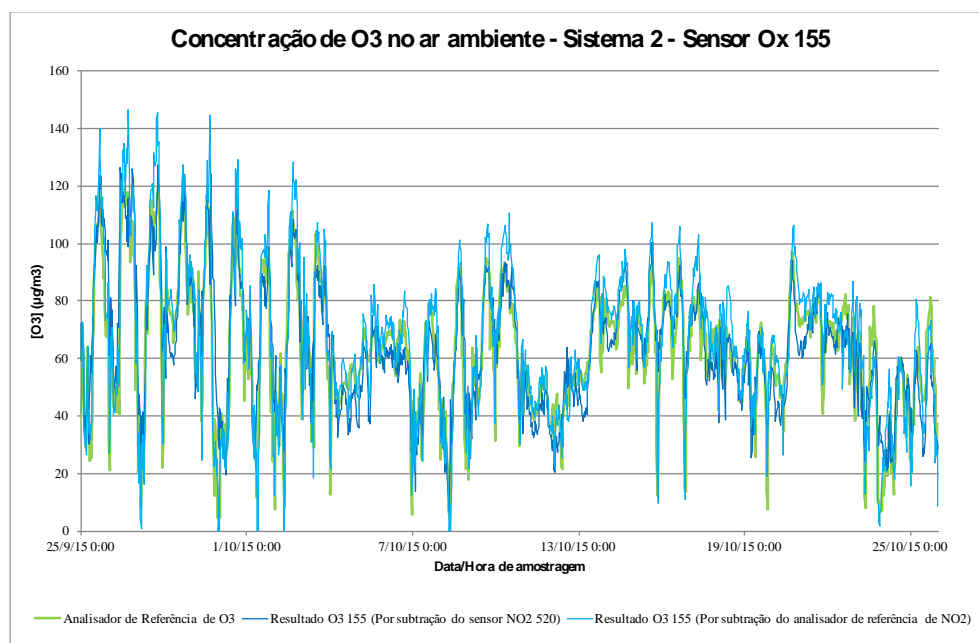


Figura 73 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155)

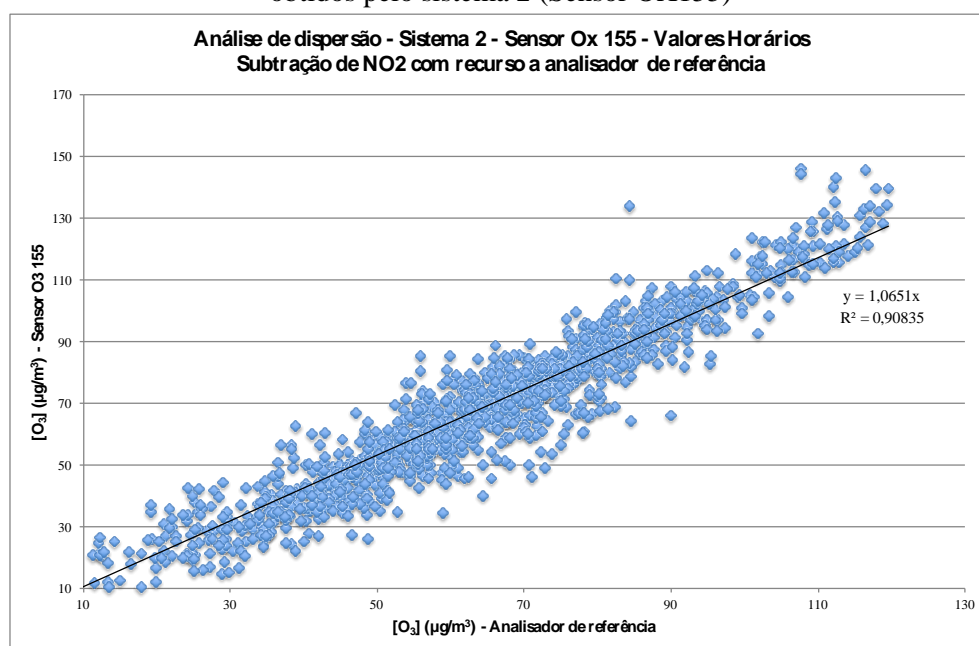


Figura 74 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO2 efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).

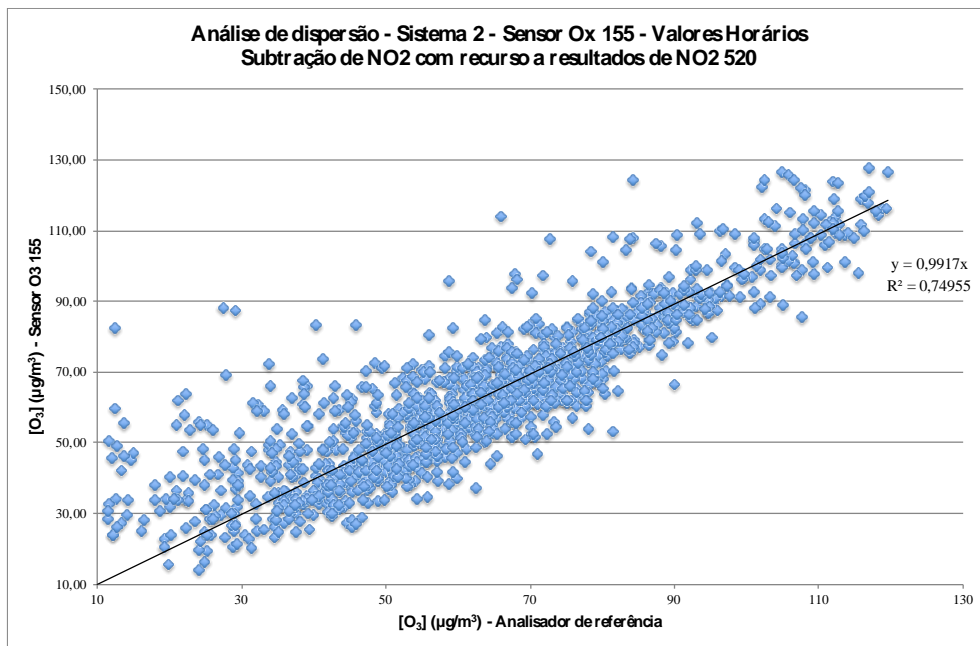


Figura 75 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO₂ efetuada utilizando a concentração obtida no sensor NO₂ 520).

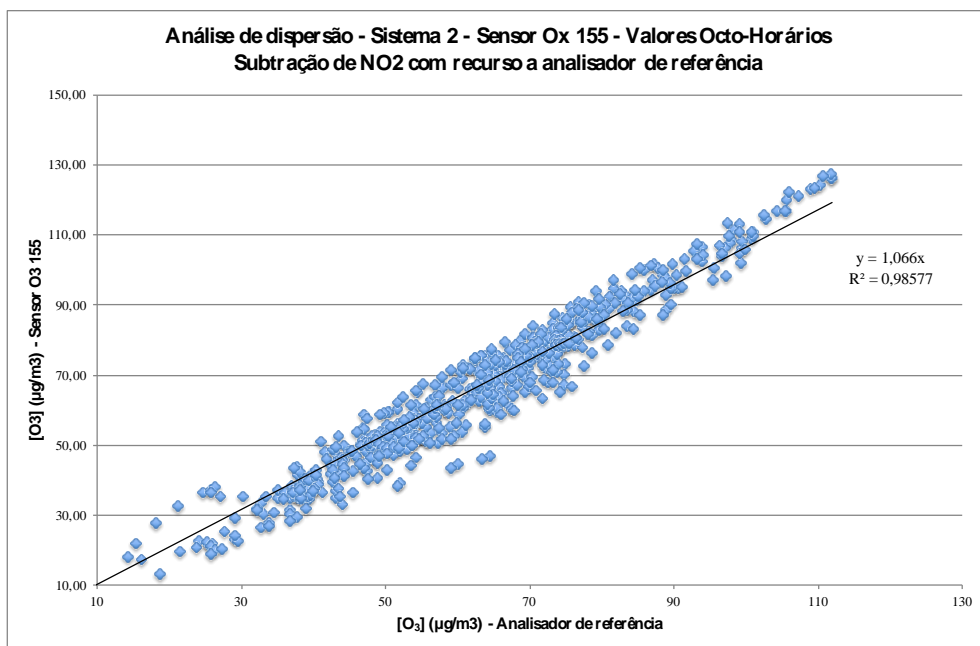


Figura 76 – Análise de dispersão dos valores octo-horários de concentração de O₃ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor OX155) em função dos resultados obtidos no analisador de referência (correção do NO₂ efetuada utilizando a concentração obtida no analisador de referência).

Através da análise dos resultados obtidos, é possível verificar, para os sensores do tipo Ox utilizados em ambos os sistemas, um notório o ajuste dos resultados obtidos utilizando os sistemas aos valores obtidos pelo método de referência, acompanhando as flutuações diárias e o padrão traçado pelo método de referência.

Quanto às análises de dispersão verificaram-se valores de R^2 bastante satisfatórios, especialmente quando é efetuada a correção da concentração de NO_2 por subtração da concentração obtida no analisador de referência, o que revela alguma dificuldade, por parte dos sensores NO_2 515 e NO_2 520, na determinação de NO_2 isoladamente (e respetiva blindagem ao O_3) como consta das especificações técnicas dos mesmos.

Na Figura 77 e Figura 78 são apresentados os resultados da concentração de NO_2 no ar ambiente obtidos utilizando o sistema 1 (Sensor NO_2 515), e respetiva comparação com resultados obtidos no analisador de referência.

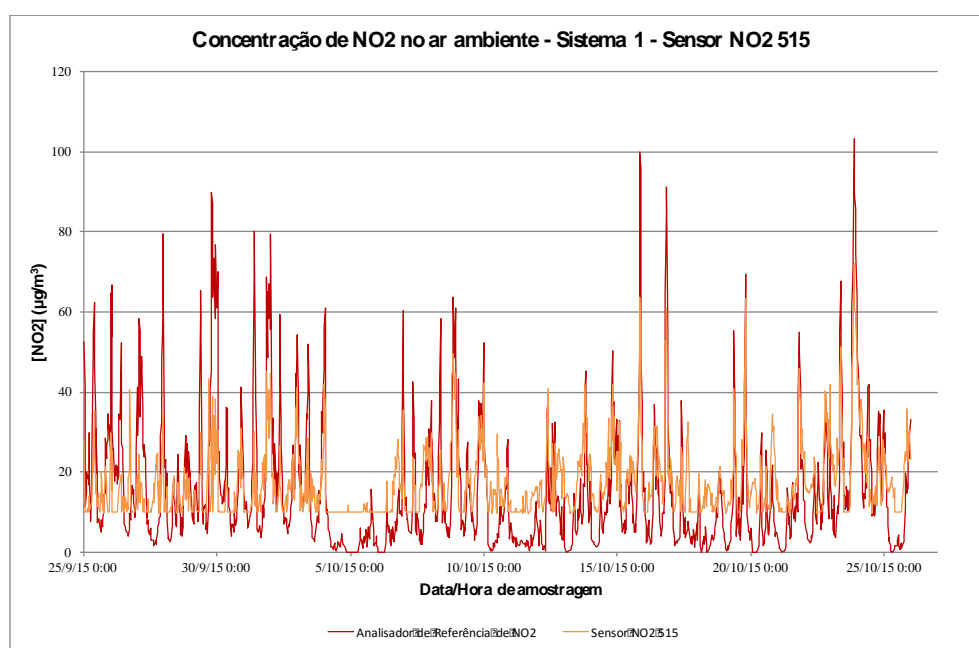


Figura 77 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de NO_2 no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor NO_2 515)

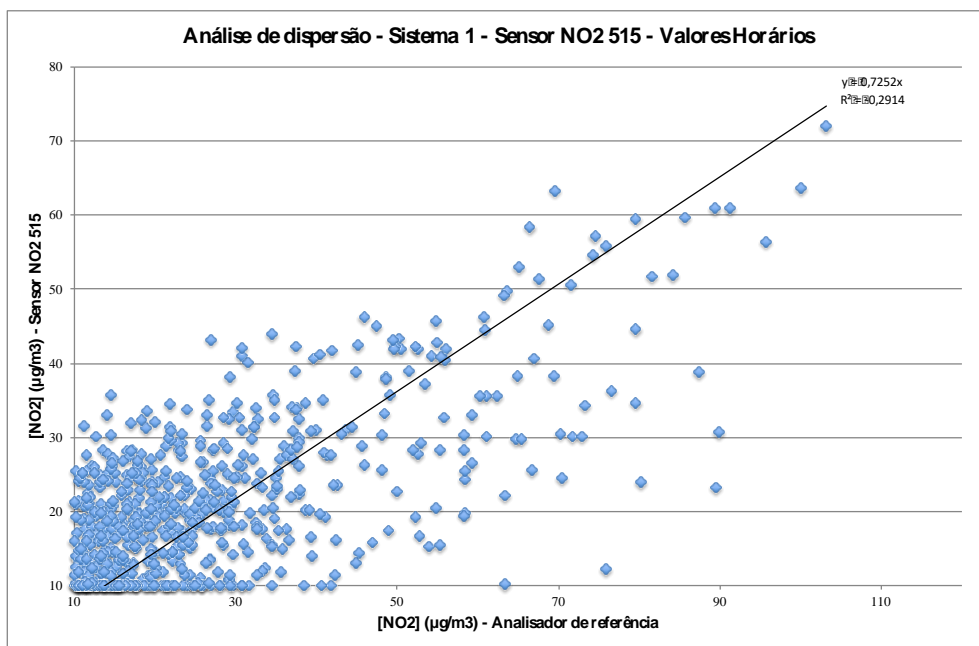


Figura 78 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 1 (Sensor NO2 515) em função dos resultados obtidos no analisador de referência.

Na Figura 79 e Figura 80 são apresentados os resultados da concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos utilizando o sistema 2 (Sensor NO2 520), e respectiva comparação com resultados obtidos no analisador de referência.

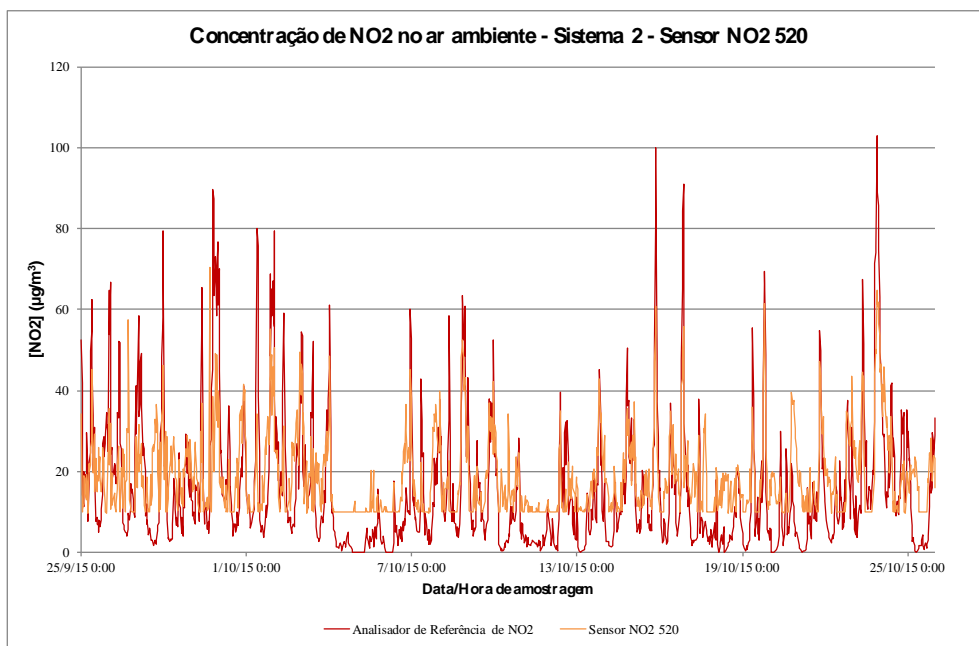


Figura 79 – Representação gráfica dos valores horários de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor NO2 520)

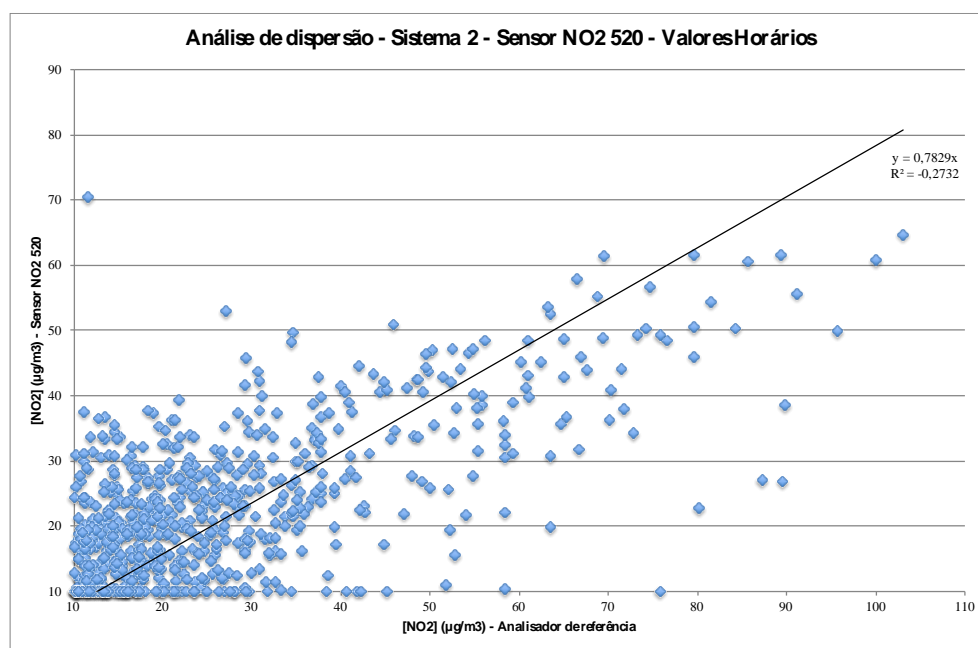


Figura 80 – Análise de dispersão dos valores horários de concentração de NO₂ no ar ambiente obtidos pelo sistema 2 (Sensor NO2 520) em função dos resultados obtidos no analisador de referência.

Através da análise dos resultados obtidos, é possível verificar, para os sensores do tipo NO₂ utilizados em ambos os sistemas, um ajuste dos resultados obtidos utilizando os sistemas aos valores obtidos pelo método de referência, acompanhando as flutuações diárias e o padrão traçado pelo método de referência.

Quanto às análises de dispersão verificaram-se valores de R² bastante baixo, o que revela, novamente, alguma dificuldade, por parte dos sensores NO₂ 515 e NO₂ 520, na determinação de NO₂ isoladamente (e respetiva blindagem ao O₃) como consta das especificações técnicas dos mesmos que se reflete em resultados, essencialmente, para concentrações baixas onde a dispersão revela uma elevada variabilidade de valores.

5 CONCLUSÃO

Sabendo à partida que a principal premissa do presente trabalho se centrava no facto de que a fraca qualidade dos dados ou a qualidade desconhecida dos dados é menos útil que a inexistência total dos mesmos, os ensaios realizados convergiram para o teste e calibração dos novos sistemas de sensores desenvolvidos, para atestar a sua real capacidade de utilização em situação real de monitorização ambiental da qualidade do ar de cariz indicativo.

Da avaliação laboratorial, nos ensaios de determinação da nova sensibilidade dos sistemas desenvolvidos, foi possível constatar que a totalidade dos conjuntos Sistema/sensor obtiveram aproximadamente a mesma resposta em termos de estabilização de sinal, tempos de subida e formação de patamares às diferentes concentrações de gás injetadas, no entanto, verificou-se um desajuste dos sinais e correspondentes concentrações obtidas utilizando os zeros de tensão e a sensibilidade de fábrica, quando comparados com os determinados após ajuste. Esta variabilidade veio confirmar a já esperada necessidade de efetuar a calibração para cada sistema de forma individualizada, fazendo o sensor parte de um conjunto de sistemas eletrónicos e respetiva variabilidade de sinal, não sendo suficiente a calibração de fábrica, uma vez que esta é apenas válida para cada conjunto “Sensor/ISB” nas condições específicas de ensaio.

Em termos da avaliação da influência da humidade relativa nos zeros de tensão, e para a gama de humidade relativa considerada (30%, 50% e 70%), constatou-se que a mesma não influencia de forma significativa o sinal de saída, podendo mesmo ser desprezável.

No que respeita à avaliação da influência da temperatura de amostragem nos zeros de tensão foi possível concluir que, para a gama considerada (10°C, 20°C e 30°C), esta tem uma influência linear inversa nos sinais de tensão de base, isto é, à medida que sobe a temperatura o nosso sinal diminui, tanto nos sensores do tipo Ox como nos sensores NO₂. No caso dos sensores NO₂, o maior declive das retas obtidas foi indicativo da sua maior dependência da temperatura, com a descida de 1°C a significar um acréscimo aproximado de 2mV no elétrodo de trabalho.

Em conceito real da avaliação da qualidade do ar ambiente exterior e comparação com métodos de referência determinando os resultados formam mais díspares e algo inconclusivos.

Para o caso particular dos sensores do tipo Ox foi notória a boa resposta dos sensores avaliados, com as curvas de concentração a acompanharem o padrão traçado pelo método de referência tanto no ensaio de Fase 1 como Fase 2. Foi assim possível concluir que os níveis de concentração de O₃ obtidos, beneficiam significativamente com a correção dos zeros de tensão em função da temperatura, reduzindo o seu desvio, em termos médios 42% e 27%, fixando-se os desvios médios relativamente ao método de referência em -1% e 7%, para o Sistema 1 (Sensor OX 158) e para o Sistema 2 (Sensor OX 155), respetivamente. Estes desvios, dada a sua ordem de grandeza, podem ser considerados bastante aceitáveis, fixando-se muito abaixo da incerteza expandida exigida para medições indicativas de 30%, fixada na Diretiva 2008/50/EC. No ensaio da Fase 2 foi possível obter dispersões com R² elevados, especialmente quando é efetuada a correção da concentração de NO₂ por subtração da concentração obtida no analisador de referência, o que revela alguma dificuldade, por parte dos sensores NO₂ 515 e NO₂ 520, na determinação de NO₂ isoladamente (e respetiva blindagem ao O₃) como consta das especificações técnicas dos mesmos.

Pelo contrário, no caso dos sensores do tipo NO₂ os resultados obtidos na Fase 1 revelaram desvios bem superiores aos 25% fixados na Diretiva 2008/50/EC para medições indicativas de dióxido de azoto. Através dos resultados obtidos foi possível concluir que os níveis de concentração de NO₂ obtidos em sensores do tipo NO₂ na Fase 1, foram prejudicados com a correção dos zeros de tensão em função da temperatura, aumentando o seu desvio, em termos médios 98% e 236%, fixando-se os desvios relativamente ao método de referência em 62% e 199%, para o Sistema 1 (Sensor NO₂ 515) e Sistema 2 (Sensor NO₂ 520), respetivamente. No ensaio da Fase 2, e mesmo com o aumento da dimensão da amostra e reajuste da sensibilidade, o comportamento foi idêntico ao da Fase 1, obtendo-se dispersões com R² baixos, o que veio confirmar a dificuldade, por parte dos sensores NO₂ 515 e NO₂ 520, na determinação de NO₂ isoladamente (e respetiva blindagem ao O₃) como consta das especificações técnicas dos mesmos que se reflete em resultados, essencialmente, para concentrações baixas onde a dispersão revela uma elevada variabilidade de valores.

Foi ainda possível concluir sobre a necessidade de calibrações e ajuste de cada sistema produzido através de ensaios em contínuo, em ar ambiente, por alteração da sensibilidade em função do ajuste aos valores obtidos em analisadores de referência, revelando-se insuficiente a simples calibração laboratorial com temperatura e humidade relativa controladas.

Na ótica da comunicação e partilha de dados, foi possível concluir que, através da utilização de tecnologia de processamento e comunicação de baixo custo, é possível transformar um conjunto de sinais elétricos vindos de um sensor isolado numa ferramenta de extrema utilidade na evolução do conceito de monitorização ambiental.

Sugere-se, assim, a continuação da investigação até aqui desenvolvida, aumentando o universo de amostras com gamas mais alargadas de concentração de poluentes em ar ambiente, de forma

a possibilitar a diminuição do erro ao mínimo, propondo-se a utilização do protocolo desenvolvido pela Comissão Europeia de avaliação e calibração para sua validação definitiva como método de monitorização da qualidade do ar para fins indicativos, de acordo com exigido na Diretiva 2008/50/EC.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, E. (2014). *Dissertação de Mestrado "Calibração de sensores de baixo custo para monitoramento da qualidade do ar no Distrito Federal"*. Universidade de Brasília. Universidade de Brasília.
- Air Quality Egg. (2015). *Air Quality Egg*. Obtido em 1 de Fevereiro de 2015, de Air Quality Egg: <http://airqualityegg.com/>
- airqualitynow. (2007). *Air Quality in Europe*. Obtido de <http://www.airqualitynow.eu>
- Alphasense. (2013a). Alphasense Application Note - AAN 104 - How Electrochemical Gas Sensors Work. Essex, UK: Sensor Technology House. Obtido de http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_104.pdf
- Alphasense. (2013b). Technical Specifications - O3-B4 Ozone Sensor. Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2013c). Technical Specifications - NO2-B4 Nitrogen Dioxide Sensor. Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2013d). Alphasense Application Note - AAN 109 - Interfering Gases . Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2013e). Alphasense Application Note - AAN 110 - Environmental changes: Temperature, pressure, humidity. Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2013f). Alphasense Application Note - AAN 106 - Humidity extremes: Drying out and water absorption . Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2014). User Manual - Alphasense 4-Electrode Individual Sensor Board (ISB). Essex, UK: asense Ltd Page 1 of 5 Issue 7.

- Alphasense. (2015a). Individual Sensor Board Individual Sensor Board (ISB). *Alphasense B4 4-Electr Alphasense B4 4-Electrode Gas Sensor ode Gas Sensors*. Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2015b). Technical Specification - OX-B421 Oxidising Gas Sensor. Essex, UK: Sensor Technology House.
- Alphasense. (2015c). Technical Specification - NO2-B42F Nitrogen Dioxide Sensor. Essex, UK: Sensor Technology House.
- APA. (2015a). *QualAr - Base de dados On-line sobre qualidade do ar*. Obtido em 12 de Janeiro de 2015, de QualAr: <http://qualar.apambiente.pt/INDEX.PHP?page=2&subpage=1>
- APA. (2015b). *QualAr - Base de Dados On-line sobre Qualidade do Ar*. Obtido em 4 de janeiro de 2015, de QualAr - Base de Dados On-line sobre Qualidade do Ar: <http://qualar.apambiente.pt/>
- Baldauf, R., Thoma, E., Hays, M., Shores, R., Kinsey, J., Gullett, B., . . . Bang, J. (2008). Traffic and Meteorological Impacts on Near-Road Air Quality: Summary of Methods and Trends from the Raleigh Near-Road Study. *Air & Waste Management Association*, pp. 865-878.
- Bio Pro. (2009). *AppliedSensor GmbH – Chemical gas sensors to detect contaminants*. Obtido em 3 de Fevereiro de 2015, de BIOPRO Baden-Württemberg GmbH: www.bio-pro.de/magazin/thema/04546/index.html?lang=en&artikelid=/artikel/04606/index.html
- Chow, J. C. (2012). Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 320-382.
- Citi-Sense. (2015). *Citi-Sense*. Obtido em 10 de Fevereiro de 2015, de Citi-Sense: <http://www.citi-sense.eu/>
- EEA. (2012). *Air quality in Europe — 2012 report*. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Union.
- EEA. (2013). *Sinais da AEA 2013 - O ar que respiramos - Melhorar a qualidade do ar na Europa*.
- EEA. (2014). *Air quality in Europe — 2014*. Luxembourg: European Environment Agency.
- Environnement S.A. (2012). AC32M Chemiluminescent Nitrogen Oxide Analyzer. *Technical Manual*. Poissy, France.
- EPA. (2008). *Integrated Science Assessment for Oxides of Nitrogen — Health Criter*. Office of Research and Development.
- EPA. (2009). *Integrated Science Assessment for Particulate Matter*. Office of Research and Development.

- EPA. (2012). *Near-road NO₂ Monitoring Technical Assistance Document*. North Carolina: Research Triangle Park.
- EPA. (2013a). *Air Sensors 2013: Data Quality & Applications*. Obtido em 18 de 1 de 2015, de EPA's Next Generation Air Monitoring Workshop Series: <https://sites.google.com/site/airsensors2013/final-materials>
- EPA. (2013b). *DRAFT Roadmap for Next Generation Air Monitoring*.
- EPA. (2013c). *Integrated Science Assessment for Ozone and Related Photochemical Oxidants*. Office of Research and Development.
- EPA. (2013d). *Research and development highlights: Mobile sensors and applications for air pollutants*.
- EPA. (2013e). *Village Green Project*. Obtido em 15 de janeiro de 2015, de EPA: <http://villagegreen.epa.gov>
- EPA. (2014a). *Sensor Evaluation Report*. Office of Research and Development - National Exposure Research Laboratory.
- EPA. (2014b). *Six Common Air Pollutants*. Obtido em 31 de Janeiro de 2015, de <http://www.epa.gov/airquality/urbanair/>
- EPA. (2016). Village green project fact sheet. Office of Research and Development.
- European Commission. (2013). *Protocol of evaluation and calibration of low-cost gas sensors for the monitoring of air pollution*. Luxembourg: European Union.
- FIWARE. (2014). *Fiware - Open APIs for open minds*. Obtido em 12 de Dezembro de 2014, de <http://www.fiware.org/about/>
- Gerboles, M., & Buzica, D. (2009). *Evaluation of micro-sensors to monitor ozone in ambient air*. Luxembourg: European Commission - Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability, Transport and Air Quality.
- HORIBA, Ltd. (2009). Ambient O₃ monitor - APOA-370. *Operation Manual*. Kyoto, Japan.
- Jiangwen, W., Yang, Y., Yinfeng, W., Renjian, F., & Ning, Y. (2012). Hierarchical Leak Detection and Localization Method in Natural Gas Pipeline Monitoring Sensor Networks. *Sensors*, pp. 189-214.
- L. Spinelle, M. G. (2015). Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part. A: ozone and nitrogen dioxide. *Sensors and Actuators*, pp. 249–257.
- Litle, K. (2010). *Citizen Science*. Obtido em 1 de fevereiro de 2014, de Sea Grant: <http://wsg.washington.edu/citizenscience/>
- LN INDUSTRIES SA. (2001). Operating Manual. *Multigas multipoint calibration system - Sonimix 6000C2*. Genebra, Suíça: Division Instrumentation .

- LogMeIn. (2015). *Xively by LogMeIn*. Obtido de Business Solutions for the internet of things: <https://xively.com/>
- Martinho, J. R. (2014). *Dissertação de Mestrado "Estudo da aplicabilidade de sensores de baixo custo para monitorização de dióxido de azoto no ar ambiente"*. Viseu: Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu.
- 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*, pp. 186–203.
- National Academy of Sciences. (2012). *Exposure Science in the 21st Century: A Vision and a Strategy*. Committee on Human and Environmental Exposure Science in the 21st Century, Division on Earth and Life Studies. Washington, DC: National Academies Press.
- National Institute of Environmental Health Sciences. (2015). *Exposure Biology and the Exposome*. Obtido em 13 de Fevereiro de 2015, de NIH - Your Environment. Your Health: <http://www.niehs.nih.gov/research/supported/dert/programs/exposure/index.cfm>
- Paprotny, I., Doering, F., Solomon, P. A., White, R. M., & Gundel, L. A. (2013). Microfabricated air-microfluidic sensor for personal monitoring of airborne particulate matter: Design, fabrication, and experimental results. *Sensors and Actuators*, pp. 506-516.
- Peel, J. L., Klein, M., Flanders, W. D., Mulholland, J. A., & Tolbert, P. E. (2010). *Impact of Improved Air Quality During the 1996 Summer Olympic Games in Atlanta on Multiple Cardiovascular and Respiratory Outcomes*. Boston: Health Effects Institute.
- Pope, A., Ezzati, M., & Dockery, D. (2009). Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States. *The New England Journal of Medicine*, 360, pp. 376-386.
- Raspberry Pi Foundation. (2015). *Produtos: RASPBERRY PI 1 MODEL B+*. Obtido em 15 de 6 de 2015, de raspberrypi: <https://www.raspberrypi.org/products/model-b-plus/>
- TÜV Rheinland. (2006). *Certificate of product conformity (QAL1)*. Alemanha: German Federal Gazette.
- TÜV Rheinland. (2007). *Summary of the report on the suitability test of the ambient air quality measuring system AC32M of the company Environnement S.A. for the measured components NO, NO2 and Nox*. Alemanha: German Federal Gazette.
- White, R. M., Paprotny, I., Doering, F., Cascio, W. E., Solomon, P. A., & Gundel, L. A. (2012). Sensors and ‘Apps’ for Community-Based Atmospheric Monitoring. *Air & Waste Management Association*, pp. 36-40.
- WHO. (2005). *Air Quality Guidelines - Global Update 2005*. World Health Organization.

Wu, S., Deng, F., Hao, Y., Wang, X., Zheng, C., Lv, H., . . . Guo, X. (2014). Fine particulate matter, temperature, and lung function in healthy adults: Findings from the HVNR study. *Chemosphere*, pp. 168-174.

