



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento

2015

**Melissa Tavares
Amorim**

**Avaliação de Sensores de Baixo Custo e de Métodos
de Referência para a Monitorização da Qualidade do Ar**



**Melissa Tavares
Amorim**

**Avaliação de Sensores de Baixo Custo e de Métodos de
Referência para a Monitorização da Qualidade do Ar**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sobre orientação científica do Professor Doutor Carlos Borrego, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e sobre coorientação científica da Doutora Ana Margarida Costa, Doutorada em Ciências Aplicadas ao Ambiente.

o júri

Presidente

Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
Professora Associada, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade
de Aveiro

Doutora Sofia Isabel Vieira de Sousa
Investigadora de Pós Doutoramento, Universidade do Porto – Faculdade de
Engenharia

Professor Doutor Carlos Alberto Diogo Soares Borrego
Professor Catedrático, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade
de Aveiro

agradecimentos

Este trabalho representa o culminar de uma etapa da minha vida. Não poderia concluir-la sem antes de mais agradecer a todos os que contribuíram para a sua realização:

Ao meu orientador Professor Doutor Carlos Borrego e à minha coorientadora Doutora Margarida Costa, pela confiança depositada, pelo apoio, pelo estímulo, ensino e críticas construtivas, pela oportunidade de desenvolvimento e expansão de conhecimentos.

Um especial ao João Ginja que, com sabedoria e conhecimentos, me acompanhou neste percurso, auxiliando-me prontamente, sempre que solicitado, tornando-se ponte de ensinamentos.

E um geral a toda a equipa do IDAD, por permitir o desenvolvimento de um trabalho frutífero num ambiente acolhedor, compartilhando ferramentas de conhecimento.

Aos pais, irmão e mamie, por todo o amor, dedicação, educação, confiança e paciência demonstrados nesta etapa crucial do meu crescimento académico e profissional e por me ensinarem a nunca desistir diante das dificuldades - o meu agradecimento mais profundo porque vocês são sem dúvida o meu Mundo...

À Martinha, amiga de coração para todo o sempre, companheira de estudo, trabalho, casa, aventuras e diversão, por me ajudar sempre e em qualquer momento, durante todo o percurso académico partilhando emoções díspares, desde a alegria à angústia... Um obrigado do tamanho do Mundo.

Ao Vítinho, o melhor namorado que podia ter, pelo amor, carinho, companheirismo, compreensão em todos os momentos que passamos juntos, pelo apoio incondicional demonstrado, pelas palavras de ânimo proferidas neste árduo percurso.

Aos amigos de São João da Madeira, especialmente à minha melhor amiga Andreiazinha, mas também ao Tavares e João Paulo, que também fazem parte desta caminhada, obrigada pelos vários momentos de discussões e debates que proporcionaram aprendizagem e crescimento e também pelos momentos de diversão e descontração tão salutares. Por nunca me deixarem desanimar e serem um pilar...

A Deus por iluminar o meu caminho, permitindo que eu superasse este desafio.

Enfim a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na concretização deste trabalho, os meus sinceros e profundos agradecimentos.

palavras-chave

Qualidade do Ar, Monitorização, Métodos de Referência, Microsensores, Campanha Experimental

Resumo

A crescente urbanização global tem como consequência o aumento dos níveis de poluentes na atmosfera e a respetiva deterioração da qualidade do ar. O controlo da poluição atmosférica e monitorização da qualidade do ar são passos fundamentais para implementar estratégias de redução e estimular a consciência ambiental dos cidadãos. Com este intuito, existem várias técnicas e tecnologias que podem ser usadas para monitorizar a qualidade do ar. A utilização de microsensores surge como uma ferramenta inovadora para a monitorização da qualidade do ar. E, apesar dos desempenhos dos microsensores permitirem uma nova estratégia, resultando em respostas rápidas, baixos custos operacionais e eficiências elevadas, que não podem ser alcançados apenas com abordagens convencionais, ainda é necessário aprofundar o conhecimento a fim de integrar estas novas tecnologias, particularmente quanto à verificação do desempenho dos sensores comparativamente aos métodos de referência em campanhas experimentais.

Esta dissertação, desenvolvida no Instituto do Ambiente e Desenvolvimento em forma de estágio, teve como objetivo a avaliação do desempenho de sensores de baixo custo comparativamente com os métodos de referência, tendo como base uma campanha de monitorização da qualidade do ar realizada no centro de Aveiro durante 2 semanas de outubro de 2014. De forma mais específica pretende-se perceber até que ponto se podem utilizar sensores de baixo custo que cumpram os requisitos especificados na legislação e as especificidades das normas, estabelecendo assim um protocolo de avaliação de microsensores. O trabalho realizado passou ainda pela caracterização da qualidade do ar no centro de Aveiro para o período da campanha de monitorização.

A aplicação de microsensores eletroquímicos, MOS e OPC em paralelo com equipamento de referência neste estudo de campo permitiu avaliar a fiabilidade e a incerteza destas novas tecnologias de monitorização. Com este trabalho verificou-se que os microsensores eletroquímicos são mais precisos comparativamente aos microsensores baseados em óxidos metálicos, apresentando correlações fortes com os métodos de referência para diversos poluentes. Por sua vez, os resultados obtidos pelos contadores óticos de partículas foram satisfatórios, contudo poderiam ser melhorados quer pelo modo de amostragem, quer pelo método de tratamento de dados aplicado. Idealmente, os microsensores deveriam apresentar fortes correlações com o método de referência e elevada eficiência de recolha de dados. No entanto, foram identificados alguns problemas na eficiência de recolha de dados dos sensores que podem estar relacionados com a humidade relativa e temperaturas elevadas durante a campanha, falhas de comunicação intermitentes e, também, a instabilidade e reatividade causada por gases interferentes.

Quando as limitações das tecnologias de sensores forem superadas e os procedimentos adequados de garantia e controlo de qualidade possam ser cumpridos, os sensores de baixo custo têm um grande potencial para permitir a monitorização da qualidade do ar com uma elevada cobertura espacial, sendo principalmente benéfico em áreas urbanas.

Keywords

Air Quality, Monitoring, Reference Methods, Microsensors, Experimental Campaign

abstract

The increasing trend of the global urbanization results in high levels of air pollutants in urban areas, decreasing air quality. Air pollution control and air quality monitoring is needed to implement abatement strategies and stimulate environmental awareness among citizens. For this purpose, there are several techniques and technologies that can be used to monitor air pollution. Thus, the use of microsensor networks can be seen as innovative tools for future applications on air quality monitoring. Adopting low-cost methods for robust environmental surveillance can represent a solution to overcome the lack of small geographical scale. However, despite the fact that air quality sensors performances allow a new strategy, resulting in fast responses, low operating costs and high efficiencies that cannot be achieved with only conventional approaches, much research remains to be done in order to integrate these new technologies, particularly on the quality check of the sensors performance against conventional methods in field exercises.

The goal of this dissertation, which took place during an internship at the Instituto do Ambiente e Desenvolvimento, was to evaluate the performance of low-cost sensors compared to reference methods used in a air quality monitoring campaign performed in Aveiro during 2 weeks in october 2014. More specifically, it is intended to understand to what extent low-cost sensors can be used to comply with the requirements specified in the legislation and the european standards. In addition, the work presents the air quality characterization for the monitoring campaign location and period.

The application of new electrochemical, MOS and OPC sensors side by side with standardised equipment in this field study allowed to assess the reliability and uncertainty of these new monitoring technologies. This study found that the electrochemical microsensors are more accurate compared to MOS sensors, presenting strong correlations with reference methods for various pollutants. In turn, the results obtained by optical particle counters were satisfactory, but could be improved either by sampling mode, or by the applied data processing method. Ideally, microsensors should have strong correlation with the reference methods and high data collection efficiency. However, some problems have been identified in data collection efficiency of the sensors that may be related to the high relative humidity and temperatures during the campaign, intermittent communication failures and also the instability and reactivity caused by interfering gases.

When the limitations of sensor technologies are overcome and the proper procedures of assurance and quality control can be met, low-cost sensors have a great potential to allow monitoring of air quality with high spatial coverage and is mainly beneficial in urban areas.

ÍNDICE

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	ix
Lista de siglas e acrónimos.....	xiii
Lista de unidades.....	xiv
Lista de símbolos	xv
Capítulo I. Introdução.....	1
1.1. Contextualização do tema.....	1
1.2. Enquadramento do estágio.....	3
1.3. Objetivos do trabalho.....	5
1.4. Metodologia e estrutura da dissertação	5
Capítulo II. Gestão da Qualidade do Ar	7
2.1. Poluentes atmosféricos - fontes e efeitos.....	7
2.2. Parâmetros meteorológicos	10
2.3. Enquadramento legal da qualidade do ar	10
2.4. Monitorização da qualidade do ar	14
2.5. Métodos de referência.....	16
2.6. Sensores de baixo custo	19
2.6.1. Tecnologias de sensores de baixo custo	20
2.6.2. Interferências cruzadas nos sensores por poluente	24
2.6.3. Exemplos de aplicação de sensores de baixo custo.....	26
Capítulo III. Campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro	31
3.1. Breve caracterização da Ação COST TD1105.....	31
3.2. Caracterização da área do caso de estudo.....	32
3.3. Monitorização da qualidade do ar com métodos de referência.....	34
3.4. Monitorização da qualidade do ar com sensores de baixo custo	35
3.5. Resultados obtidos pelos métodos de referência.....	36
3.5.1. Critérios de tratamento e avaliação dos resultados	36
3.5.2. Apresentação e discussão dos resultados	37
3.5.3. Avaliação da qualidade do ar	44
3.6. Resultados obtidos pelos microsensores	46
3.6.1. Critérios de tratamento e avaliação dos resultados	46
3.6.2. Pré-processamento dos resultados	46
3.6.3. Análise de interferências.....	50
3.6.4. Análise do comportamento dos microsensores em função dos métodos de referência	61
Capítulo IV. Protocolo de avaliação de sensores de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar	79
4.1. Enquadramento.....	79
4.2. Protocolo de avaliação de sensores de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar.....	79
Capítulo V. Conclusões e recomendações	83

5.1. Conclusões.....	83
5.2. Recomendações	85
Bibliografia	87
Anexos.....	95

Índice de Figuras

Figura 1 – Enquadramento legislativo no âmbito da Qualidade do Ar (adaptado de Borrego <i>et al.</i> , 2010).....	12
Figura 2 – Esquema de uma célula eletroquímica (adaptado de MEAD <i>et al.</i> , 2013).....	21
Figura 3 - Esquema de um sensor baseado em óxidos metálicos (adaptado de EVERYAWARE, 2012).	22
Figura 4 - Esquema de um contador ótico de partículas (adaptado de: http://www.shinyei.co.jp/)	24
Figura 5 - Microsensores instalados paralelamente com os equipamentos de referência de qualidade do ar do LabQAr do IDAD.	32
Figura 6 – Município e freguesias de Aveiro.	32
Figura 7 – Localização da estação móvel e dos microsensores para monitorização da qualidade do ar.	33
Figura 8 – Analisadores de poluentes presentes no interior do LabQAr.	34
Figura 9 – Distribuição dos microsensores utilizados por tipologia e por parâmetros.....	36
Figura 10 - Distribuição temporal das médias horárias da temperatura média e humidade relativa.....	38
Figura 11 - Distribuição temporal das médias horárias da radiação global e precipitação.	38
Figura 12 - Distribuição temporal das médias horárias da direção e velocidade do vento.....	39
Figura 13 - Rosa de ventos para o período de 13 a 27 de outubro de 2014.....	39
Figura 14 – Distribuição temporal das médias horárias e diárias para o SO ₂	40
Figura 15 - Distribuição temporal das médias horárias para o NO ₂ e NO.....	40
Figura 16 - Distribuição temporal das médias horárias e de 8 horas para o CO.....	41
Figura 17 - Distribuição temporal das médias horária e de 8h para o O ₃	42
Figura 18 - Distribuição temporal das médias horárias para o benzeno.	42
Figura 19 - Distribuição temporal das médias horária e diária para PM10.	43
Figura 20 - Distribuição temporal das médias horárias e diárias para PM2,5.	44
Figura 21 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de O ₃	48
Figura 22 – Regressão linear dos dados de O ₃ para todo o período da campanha de monitorização.	48
Figura 23 – Regressão linear dos dados de O ₃ a partir de dia 20 de outubro.....	48
Figura 24 – Regressão linear dos dados horários de O ₃ com k=0,05.	49

Figura 25 – Regressão linear dos dados horários de O ₃ com k=0,077.	50
Figura 26 – Variação temporal da concentração média horária de O ₃ com k=0,077.	50
Figura 27 – Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O ₃ e NO ₂ em ppb, CO em ppm e PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	53
Figura 28 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O ₃ e NO ₂ em ppb, CO em ppm e PM10 e PM2,5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	54
Figura 29 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO ₂ em ppb e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno MPXileno e OXileno (BTEX) em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	55
Figura 30 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H ₂ O.m ⁻³ , radiação solar (rad) em W.m ⁻² , velocidade do vento (VV) em m.s ⁻¹ e pressão (P) em hPa.....	56
Figura 31 – Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O ₃ e NO ₂ em ppb e CO em ppm.....	57
Figura 32 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O ₃ e NO ₂ em ppb e CO em ppm.....	58
Figura 33 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO ₂ em ppb e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno MPXileno e OXileno (BTEX), PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	59
Figura 34 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H ₂ O.m ⁻³ , radiação solar (rad) em W.m ⁻² , velocidade do vento (VV) em m.s ⁻¹ e pressão (P) em hPa.....	60
Figura 35 – Distribuição temporal das médias horárias para o NO ₂ medidos pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.	62
Figura 36 – Parâmetros estatísticos para o NO ₂ : percentil 25, mediana, percentil 75 e <i>whiskers</i> com os valores máximos e mínimos obtidos.	63
Figura 37 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o NO ₂	64
Figura 38 – Distribuição temporal das médias horárias para o NO medidos pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.	65

Figura 39 – Parâmetros estatísticos para o NO: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.	66
Figura 40 - Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o NO.....	66
Figura 41 – Distribuição temporal das médias horárias para o CO medidos pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.	67
Figura 42 – Parâmetros estatísticos para o CO: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.	68
Figura 43 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o CO.	69
Figura 44 – Distribuição temporal das médias horárias para o O ₃ medidos pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.	70
Figura 45 – Parâmetros estatísticos para o O ₃ : percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.	70
Figura 46 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o O ₃	71
Figura 47 – Distribuição temporal das médias diárias para o PM10 medidos pelo equipamento a operar com o método equivalente e pelos diferentes sensores.	73
Figura 48 – Parâmetros estatísticos para as PM10: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.	73
Figura 49 - Correlação dos microsensores com o método equivalente vs. eficiência de recolha de dados para as PM10.	74
Figura 50 – Distribuição temporal das médias diárias para o PM2,5 medidos pelo equipamento a operar com o método de equivalente e pelos diferentes sensores.	75
Figura 51 – Parâmetros estatísticos para as PM2,5: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.	76
Figura 52 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para as PM2,5.	77
Figura 53 – Protocolo de avaliação dos sensores (adaptado de Spinelle <i>et. al</i> , 2013).	82
Figura 54 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de CO #1.....	95
Figura 55 – Variação temporal da concentração média horária de CO #1, com k=0,018 e R ² =0,2363.	95

Figura 56 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de CO #2.....	95
Figura 57 – Variação temporal da concentração média horária de CO #2, com k=0,019 e R ² =0,2779.	95
Figura 58 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de NO ₂	95
Figura 59 – Variação temporal da concentração média horária de NO ₂ , com k=0,13 e R ² =0,0697.	95
Figura 60 – Código de programação em R para a obtenção da matriz de correlação da equipa 4 referente às colinearidades (Figura 27).	96
Figura 61 – Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de NO ₂ em ppb e PM10 e PM2.5 em µg.m ⁻³	97
Figura 62 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO ₂ em ppb e PM10 e PM2.5 em µg.m ⁻³	97
Figura 63 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O ₃ , NO e SO ₂ em ppb, CO em ppm e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno MPXileno e OXileno (BTEX) em µg.m ⁻³	98
Figura 64 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H ₂ O.m ⁻³ , radiação solar (Rad) em W.m ⁻² , velocidade do vento (VV) em m.s ⁻¹ e pressão (P) em hPa.....	98
Figura 65 - Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O ₃ e NO ₂ em ppb e CO em ppm.	99
Figura 66 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O ₃ e NO ₂ em ppb, CO em ppm.	99
Figura 67 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO ₂ em ppb, PM10 e PM2.5 em µg.m ⁻³	100
Figura 68 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H ₂ O.m ⁻³ , radiação solar (Rad) em W.m ⁻² , velocidade do vento (VV) em m.s ⁻¹ e pressão (P) em hPa.....	100

Figura 69 - Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O ₃ , NO ₂ e NO em ppb e CO em ppm.....	101
Figura 70 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O ₃ , NO ₂ e NO em ppb, CO em ppm.	101
Figura 71 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO ₂ em ppb, PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	102
Figura 72 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H ₂ O.m ⁻³ , radiação solar (Rad) em W.m ⁻² , velocidade do vento (VV) em m.s ⁻¹ e pressão (P) em hPa.....	102
Figura 73 - Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O ₃ e NO ₂ em ppb.	103
Figura 74 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O ₃ e NO ₂ em ppb.	103
Figura 75 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO ₂ em ppb, CO em ppm, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, MPXileno e OXileno (BTEX), PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	104
Figura 76 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H ₂ O.m ⁻³ , radiação solar (Rad) em W.m ⁻² , velocidade do vento (VV) em m.s ⁻¹ e pressão (P) em hPa.....	104

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resumo dos valores legislados no DL nº 102/2010 para os vários poluentes do ar ambiente.....	12
Tabela 2 - Critérios de validação relativos à recolha de dados e cálculo de parâmetros estatísticos para o O ₃ , SO ₂ , NO ₂ , C ₆ H ₆ , CO, Pb e PM10 (adaptado de LAMEIRAS, 2014).	14
Tabela 3 – Tipo de estação quanto à influência e ambiente (adaptado de BORREGO <i>et al.</i> , 2010).	15
Tabela 4 - Métodos de referência aplicáveis aos poluentes monitorizados na campanha experimental da Ação COST TD1105, princípios e gamas de medição.....	18
Tabela 5 - Poluentes atmosféricos medidos, equipamentos, método de medição e gama de medição do LabQAr.....	34
Tabela 6 - Poluentes atmosféricos medidos, tipologia e gama de medição dos microsensores.	35
Tabela 7 - Resumo da monitorização em contínuo da temperatura e humidade relativa.....	37
Tabela 8 – Média, máximo horário e máximo diário obtidos da monitorização em contínuo de SO ₂	39
Tabela 9 - Média, máximo horário e máximo diário obtidos da monitorização em contínuo de NO ₂	40
Tabela 10 - Média, máximo horário, octo-horário e diário obtidos da monitorização em contínuo de CO.....	41
Tabela 11 - Média, máximo horário, octo-horário e diário obtidos da monitorização em contínuo de O ₃	41
Tabela 12 – Média e máximo diário obtidos da monitorização em contínuo de partículas em suspensão.....	43
Tabela 13 - Classificação do Índice de Qualidade do Ar (adaptado de QualAr, 2015).....	45
Tabela 14 - Índices de qualidade do ar calculados para cada dia completo de monitorização da qualidade do ar no local da campanha.	45
Tabela 15 – Descrição da correlação consoante o valor do coeficiente de Pearson.....	51
Tabela 16 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.....	105
Tabela 17 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.	105

Tabela 18 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.....	105
Tabela 19 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.....	105
Tabela 20 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.....	106
Tabela 21 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.	106
Tabela 22 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.....	106
Tabela 23 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.....	106
Tabela 24 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.	107
Tabela 25 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.	107
Tabela 26 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.....	107
Tabela 27 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.....	107
Tabela 28 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.....	108
Tabela 29 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.	108
Tabela 30 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.....	108
Tabela 31 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.....	108
Tabela 32 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.	109
Tabela 33 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.	109
Tabela 34 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.....	109

Tabela 35 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.....	109
Tabela 36 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.....	110
Tabela 37 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.....	110
Tabela 38 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.....	110
Tabela 39 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.....	110

Lista de siglas e acrónimos

- APA – Agência Portuguesa do Ambiente
CCDR – Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CE – Comissão Europeia
COST – Cooperação Europeia em Ciência e Tecnologia
COV – Compostos orgânicos voláteis
DL – Decreto-Lei
DQ – Diretiva-Quadro
DQO – Data Quality Objective (*Objetivo para a Qualidade dos Dados*)
DV – Direção do Vento
EM – Estados Membros
EMA – Estações Meteorológicas Automáticas
ENEA – Agência Italiana Nacional para Novas Tecnologias, Energia e Desenvolvimento Económico
EU (UE) – European Union (*União Europeia*)
FID – Flame Ionization Detector (*Deteção por Ionização de Chama*)
HR – Humididade Relativa
IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (*Painel Intergovernamental para Alterações Climáticas*)
IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera
IQAr – Índice de Qualidade do Ar
LabQAr – Laboratório Móvel da Qualidade do Ar
LA – Limiar de Alerta
LD – Limite de Detecção
LI – Limiar de Informação
MOS – Metal Oxide Semiconductor (*Óxidos Metálicos Semicondutores*)
MT – Margem de Tolerância
NDIR – Non-Dispersive Infrared (*Infravermelho Não Dispersivo*)
OLP – Objetivo a longo prazo
OPC – Optical Particle Counter (*Contador Óptico de Partículas*)
PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (*Hidrocarboneto Aromático Policíclico*)
PM – Particulate Matter (*Partículas em suspensão*)
PID – Photo Ionization Detector (*Deteção por Fotoionização*)
RMQAr – Redes de Monitorização de Qualidade do Ar
SNAQ – Sensor Networks for Air Quality (*Rede de Sensores de Qualidade do Ar*)
T – Temperatura
VA – Valor alvo
VL – Valor limite
VV – Velocidade do vento
WHO (OMS) – World Health Organization (*Organização Mundial de Saúde*)

Lista de unidades

eV – eletro-Volt

m³ – Metro cúbico

mg.m⁻³ - Miligramas por metro cúbico

mW – mili-Watt

µg.m⁻³ – Microgramas por metro cúbico

km – Quilómetro

ppm – Partes por milhão

ppb – Partes por bilião

Lista de símbolos

As - Arsénio
C₆H₆ – Benzeno
Cd - Cádmio
CO – Monóxido de carbono
CO₂ – Dióxido de carbono
H₂SO₄ – Ácido sulfúrico
Hg – Mercúrio
N – Azoto
Ni – Níquel
NO – Monóxido de azoto
NO₂ – Dióxido de azoto
NOx – Óxidos de azoto
O₃ – Ozono
SnO₂ – Dióxido de estanho
SO₂ – Dióxido de enxofre

Capítulo I. Introdução

1.1. Contextualização do tema

Embora o ar puro seja considerado um requisito básico de saúde e bem-estar, a poluição atmosférica continua a representar uma ameaça significativa para a saúde em todo o mundo. De acordo com uma avaliação realizada pela Organização Mundial de Saúde (OMS), relativa à saúde devido à poluição do ar, constata-se que, mundialmente, em cada ano podem ser atribuídos cerca de 3,7 milhões de óbitos prematuros aos efeitos da poluição do ar urbano e da poluição do ar interior. Mais de metade dessa carga de doenças é verificada nas populações dos países em desenvolvimento (WHO, 2014). Além disso, na Europa verifica-se igualmente que a poluição atmosférica é a maior causa ambiental de morte prematura, sendo que as estimativas realizadas recentemente sugerem que a quantidade de doenças resultantes da poluição do ar é substancial, indicando mais de 400 000 mortes prematuras na Europa em 2010 e 2012 (EEA, 2014). Segundo a Agência Europeia do Ambiente, a poluição atmosférica, além de causar a morte prematura, aumenta a incidência de uma ampla gama de doenças respiratórias, cardiovasculares e cancerígenas, com efeitos na saúde de curto e longo prazo (EEA, 2014).

Entre diversos poluentes atmosféricos os que são considerados como mais relevantes são o dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de azoto (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), ozono (O_3), metais pesados, compostos orgânicos voláteis (COV) e partículas em suspensão. Atualmente, e em termos de danos na saúde humana, a matéria particulada (PM) e o ozono troposférico (O_3) são os poluentes mais problemáticos da Europa, seguidos do benzo(a)pireno (BaP) e do dióxido de azoto (NO_2). Em termos de danos aos ecossistemas, os poluentes atmosféricos mais nocivos são o O_3 , amónia (NH_3) e NO_x (EEA, 2014).

Atualmente a qualidade do ar em zonas urbanas é uma preocupação global que pode ser atribuída à escala massiva de urbanização e ao crescimento demográfico, que em conjunto resultam num aumento de tráfego rodoviário, industrialização, queima de combustíveis fósseis e uso de energia (MOLINA *et al.*, 2004; KUMAR *et al.*, 2013).

No decorrer dos anos a Comissão Europeia (CE) tem vindo a demonstrar uma maior preocupação relativamente à temática da qualidade do ar, aumentando as estratégias para que todos os Estados Membros (EM) sigam o mesmo percurso e as mesmas linhas orientadoras. Assim, de modo a executar este plano, surgiu a Diretiva-Quadro 2008/50/CE, de 21 de Maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa integrando todos os Estados Membros nos procedimentos de avaliação, previsão e informação ao público. Esta Diretiva fixa valores normativos e define técnicas de medição e controlo de cada poluente, exigindo que todos os Estados Membros procedam à avaliação e gestão da qualidade do ar. O Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, transpôs para o direito interno a referida Diretiva, estabelecendo a nível nacional as linhas orientadoras para a gestão da qualidade do ar ambiente, requisitos relativos à monitorização e previsão de determinados poluentes, tendo em consideração as

normas, as orientações e os programas da Organização Mundial da Saúde, destinados a evitar, prevenir ou reduzir as emissões de poluentes atmosféricos (LAMEIRAS, 2014).

Neste contexto, a gestão do recurso ar é uma etapa indispensável para a conservação dos níveis de qualidade do ar dentro dos limites impostos pela legislação e que tem como objetivo a proteção da atmosfera e consequentes melhorias na qualidade do ar que se refletam na saúde pública, bem-estar e qualidade de vida da população. Assim, a gestão da qualidade do ar nos centros urbanos deve ser considerada uma prioridade das autoridades locais na definição das políticas ambientais.

O sistema de gestão da qualidade do ar nos centros urbanos passa, incontestavelmente, pelo conhecimento da qualidade do ar que se respira, sendo necessário proceder à avaliação da qualidade do ar e à caracterização das principais atividades responsáveis pela sua deterioração. Deste modo, e sabendo que o processo de avaliação da qualidade do ar tem por base a monitorização das concentrações de poluentes na atmosfera, entende-se que esta constitui uma ferramenta crucial na identificação, avaliação e resolução de problemas de qualidade do ar.

A monitorização permite caracterizar a qualidade do ar de uma determinada área e apurar o cumprimento de aspetos legais associados. Dá ainda suporte para a previsão de episódios de poluição e para a avaliação da exposição a estas situações. Além disso possibilita a notificação da população sobre a qualidade do ar, o planeamento do tráfego e do uso do solo e suporta a investigação científica (WARREN, 1987; LARSEN *et al.*, 1999; BLONDEAU *et al.*, 2005).

As estações de monitorização de qualidade do ar utilizam métodos de referência e apresentam elevados custos de investimento e de operação, não permitindo a cobertura da totalidade do território, constituindo uma limitação à avaliação da qualidade do ar.

O aumento da consciencialização relativamente aos problemas de qualidade do ar, combinado com o desenvolvimento de novas tecnologias permitiu desenvolver aplicações complementares, como os sensores de baixo custo, também denominados de microsensores, com potencial para a monitorização da qualidade do ar. A utilização de redes compostas por microsensores pode ser vista assim como uma ferramenta inovadora para aplicações futuras na monitorização da qualidade do ar. Neste contexto, com o desenvolvimento da era digital, os dados recolhidos em tempo real podem ser utilizados para obter uma maior resolução espacial do perfil de dados de qualidade do ar, que devem ser complementados com informações dos equipamentos de referência, suportando decisões e informando a população em geral (PENZA *et al.*, 2014).

Adotar métodos de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar permite superar a falta de resolução espacial, verificada na utilização de métodos de referência (SPINELLE *et al.*, 2014). Apesar dos métodos utilizados pelos sensores de baixo custo terem uma maior incerteza associada face aos métodos de referência, têm como vantagem a sua utilização simultânea num número elevado de locais, permitindo a caracterização da qualidade do ar com uma resolução espacial mais elevada. A implementação de um conjunto alargado de microsensores em diversos

locais pode ajudar na deteção *hotspots* de poluição atmosférica, bem como permitir a avaliação da exposição em tempo real para a conceção de estratégias de mitigação (KUMAR *et al.*, 2015).

No entanto, apesar do desempenho dos microsensores de qualidade do ar permitirem uma nova estratégia, resultando em respostas rápidas, baixos custos operacionais e alta eficiência, que não pode ser alcançada apenas com abordagens convencionais, continua a ser necessário o desenvolvimento destas metodologias, particularmente no que diz respeito à verificação da qualidade do desempenho dos microsensores comparativamente aos métodos convencionais (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012; MEAD *et al.*, 2013). A aplicação destes novos equipamentos de monitorização da qualidade do ar, em paralelo com analisadores de referência, em situações reais permitirá avaliar a sua fiabilidade e a incerteza, principalmente no que se refere a uma deteção precisa de picos de concentração de poluentes.

Apesar do número de estações de monitorização da qualidade do ar na União Europeia estar a diminuir devido aos seus custos de operação, atualmente verifica-se uma tendência para aumentar a recolha de dados de qualidade do ar recorrendo a equipamentos alternativos. No entanto, ainda não se encontra definida legislação para regular a utilização destes dados.

Esta dissertação tem como objetivo o estudo dos métodos de monitorização da qualidade do ar, fazendo uma avaliação do desempenho de sensores de baixo custo comparativamente aos métodos de referência utilizados numa campanha de monitorização da qualidade do ar realizada em Aveiro. O presente trabalho passa ainda pela caracterização da qualidade do ar para o local e períodos da campanha de monitorização, procurando perceber até que ponto se podem utilizar sensores de baixo custo que cumpram os requisitos especificados na legislação e as especificidades das normas.

1.2. Enquadramento do estágio

A presente dissertação foi realizada no âmbito de estágio curricular, com a duração de um ano letivo, e tendo lugar no IDAD – Instituto do Ambiente e Desenvolvimento, uma associação científica e técnica, sem fins lucrativos e de utilidade pública, que atua ao nível do apoio integrado às necessidades ambientais do mundo das empresas e das organizações. As suas principais áreas de atuação passam pela poluição atmosférica, avaliação de impactes e monitorização ambiental e sustentabilidade. No que diz respeito à área da poluição atmosférica, o IDAD é considerado altamente qualificado a nível de recursos humanos, metodologias e equipamentos que possam prevenir, monitorizar e resolver problemas associados à poluição atmosférica. Assim, e com mais de 20 anos de experiência, nesta área o IDAD conta com inúmeros trabalhos e projetos em todo o país, bem como no estrangeiro.

O IDAD é membro do *Management Committee* da Ação COST TD1105 – *European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability – EuNetAir* que tem como objetivo o desenvolvimento de novas tecnologias de sensores para controlo da qualidade do ar numa escala integrada e multi-disciplinar, através de uma investigação coordenada em nano-materiais, sistemas de sensores, modelação da qualidade do ar e métodos

padronizados para apoiar a sustentabilidade ambiental. Pretende deste modo criar massa crítica em questões ambientais, tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

Com este projeto, o IDAD pretende potenciar relações com diversas entidades que trabalhem na área da poluição atmosférica e deixar, uma vez mais, a sua marca na área do ambiente, explorando os novos desenvolvimentos tecnológicos na área da monitorização da qualidade do ar para possíveis aplicações futuras.

Assim, o trabalho desenvolvido permite avaliar a aplicabilidade de microsensores para a monitorização da qualidade do ar, bem como perceber se esta tipologia de equipamentos consegue cumprir os objetivos de qualidade de dados estabelecidos na legislação, podendo tornar-se um instrumento bastante útil também na perspetiva dos clientes e uma mais-valia para o desenvolvimento de novos projetos.

No âmbito do estágio foram ainda desenvolvidas atividades inseridas na temática da poluição atmosférica, que permitiram um aumento do reportório de conhecimento nesta área bem como o desenvolvimento de algumas capacidades técnicas. Neste sentido importa destacar a:

- Participação no processo de acreditação dos equipamentos de monitorização presentes no Laboratório Móvel de Qualidade do Ar (LabQAr), permitindo a familiarização com os procedimentos das normas europeias;
- Participação e acompanhamento na montagem de equipamento de monitorização da qualidade do ar em campanhas experimentais;
- Formação com a duração de 4 horas no dia 30 de outubro de 2014, sobre o princípio de funcionamento, configuração, operação e manutenção do equipamento *Calibrador Sonimix 3022-2000* da marca *LNI*;
- Participação no painel de assessores para avaliação de odores (“painel de narizes calibrados”) como elemento integrante do mesmo, permitindo a posterior avaliação da incomodidade;
- Elaboração de dois *extended abstracts*, em conjunto com outros trabalhadores do IDAD. Um sobre redes de qualidade do ar em *smart cities*, para a conferência da IAIA relativa à avaliação de impactos na Era Digital, e outro relativo à avaliação preliminar de resultados obtidos através de microsensores e métodos de referência tendo por base o primeiro exercício conjunto de intercomparação da Ação COST TD1105, para o terceiro *Workshop* Internacional da EuNetAir;
- Participação na Semana Aberta da UA como monitora científica da atividade decorrente no LabQAr intitulada de “Será que o ar que respiramos está limpo?”;
- Formação interna com a duração de 2 horas e 30 minutos no dia 8 de maio de 2015, sobre Controlo de trabalho não conforme, melhoria, ações corretivas, ações preventivas, auditorias internas.

1.3. Objetivos do trabalho

O objetivo geral desta dissertação, na forma de estágio, prende-se com a comparação do desempenho de sensores de baixo custo com métodos de referência para a monitorização da qualidade do ar, tendo por base a campanha de monitorização da COST TD1105 – EuNetAir. Para a concretização deste objetivo geral formulam-se os seguintes objetivos específicos:

- i. Desenvolvimento do estado da arte relativa aos diferentes equipamentos de monitorização da qualidade do ar, de referência e de baixo custo, atualmente existentes;
- ii. Caracterização da qualidade do ar durante a campanha de monitorização;
- iii. Análise comparativa dos dados de qualidade do ar obtidos pelos sensores de baixo custo e métodos de referência resultantes da campanha de monitorização da COST TD1105 – EuNetAir;
- iv. Análise da influência das variáveis meteorológicas nos resultados obtidos pelos sensores de baixo custo;
- v. Avaliação da fiabilidade e incerteza quanto ao uso de sensores de baixo custo para monitorização da qualidade do ar;
- vi. Definição de um protocolo de avaliação para a utilização de sensores de baixo custo na monitorização da qualidade do ar;

Importa referir que o trabalho de investigação centra-se apenas nos equipamentos utilizados na campanha de monitorização de qualidade do ar da Ação COST TD1105 – EuNetAir, ocorrida no período de 13 a 27 de outubro de 2014, em Aveiro.

1.4. Metodologia e estrutura da dissertação

Para a concretização dos objetivos apresentados na secção anterior foi desenvolvida uma metodologia de investigação baseada em quatro fases fundamentais, compreendendo a organização da dissertação em 5 capítulos.

A primeira fase, correspondente ao capítulo I e capítulo II, envolve a identificação do problema e dos objetivos de investigação, bem como a revisão da literatura da área específica da dissertação procurando compreender qual a abordagem à temática de investigação nos anos mais recentes, focando particularmente a utilização de diferentes tecnologias para a monitorização da qualidade do ar. Nesta fase são também clarificados os conceitos mais relevantes no que diz respeito à monitorização da qualidade do ar, os respetivos métodos e princípios de medição, sendo ainda realizado o enquadramento legal e análise normativa.

A segunda fase, correspondente ao capítulo III, dedica-se à análise da campanha de monitorização da qualidade do ar ocorrida em Aveiro, no período de 13 a 27 de outubro de 2014, no âmbito da Ação COST TD1105 – EuNetAir. Esta fase apresenta o trabalho desenvolvido

ao longo do estágio, no qual é realizado o levantamento, tratamento e análise de informação relativa aos dados de monitorização de qualidade do ar obtidos através de diferentes métodos de referência assim como de diversos sensores de baixo custo. No Capítulo III está compreendida a análise crítica dos resultados utilizando diversas funções estatísticas para uma possível comparação entre dados e métodos diversos. Para a análise dos resultados utilizaram-se *softwares* como o *Excel* e o programa de análise estatística *R*.

Na terceira fase (Capítulo IV), e com base nos resultados obtidos na segunda fase, desenvolve-se também uma breve avaliação da aplicação de sensores de baixo custo para monitorização da qualidade do ar, estabelecendo um protocolo de avaliação para esta tipologia de equipamento.

A quarta e última fase, referente ao capítulo V, consiste na análise crítica dos resultados obtidos tendo por base o suporte teórico estudado no segundo capítulo e o enquadramento legislativo apresentado, assim como as principais conclusões sobre a aplicação de sensores de baixo custo na monitorização de qualidade do ar. Finaliza com as recomendações finais orientadas sobre o modo como pode ser melhorado o processo de monitorização da qualidade do ar.

Capítulo II. Gestão da Qualidade do Ar

2.1. Poluentes atmosféricos - fontes e efeitos

Segundo a Diretiva 2008/50/CE, um poluente atmosférico é qualquer substância presente no ar ambiente que possa ter efeitos nocivos sobre a saúde humana e/ou o ambiente.

O ar que se respira contém uma vasta gama de poluentes atmosféricos, provenientes tanto de fontes naturais (erupções vulcânicas, incêndios florestais, entre outras) como antropogénicas (atividades industriais, domésticas e comerciais, transportes e produção de energia). As fontes de poluição podem ainda ser diferenciadas de acordo com a natureza das emissões, sendo possível distinguir fontes pontuais, referentes a fontes localizadas num ponto, como uma unidade fabril; fontes lineares, relativas às emissões expelidas ao longo de uma linha como se verifica no tráfego ferroviário e/ou rodoviário; e fontes em área, correspondentes a emissões difusas (Vallero, 2007). No entanto, e apesar da sua importância, os poluentes atmosféricos representam apenas 1% da atmosfera terrestre, sendo esta maioritariamente composta por azoto (78%) e oxigénio (21%) (BORREGO *et al.*, 2008).

Atualmente, existem muitos e variados compostos que são considerados poluentes atmosféricos, podendo ser primários, se forem diretamente emitidos para o ambiente pelas fontes de poluição, ou secundários, se resultarem de reações ou conversões entre poluentes primários na atmosfera. Contudo, é possível reconhecer um grupo mais restrito de poluentes sobre os quais recai a maioria dos estudos e políticas de controlo da poluição atmosférica, nomeadamente, SO₂, NOx, CO, O₃, benzeno (C₆H₆) e partículas em suspensão (PM10 e PM2,5). Como tal, neste tópico apenas será realizada uma análise aos poluentes que são reconhecidos como mais importantes no âmbito da poluição atmosférica e requerem monitorização.

Dióxido de enxofre

O SO₂ é um gás denso, incolor, não inflamável, altamente tóxico e a sua inalação pode ser fortemente irritante.

O dióxido de enxofre é um poluente primário que provém essencialmente de atividades antropogénicas que incluem a queima de combustíveis contendo enxofre (combustíveis industriais, de refinarias, centrais térmicas e automóveis) mas também de fontes naturais como as erupções vulcânicas (BORREGO *et al.*, 2010).

Óxidos de Azoto

Os NOx, onde se incluem o NO₂ e o monóxido de azoto (NO) têm origem em fontes antropogénicas, principalmente ao nível da combustão de combustíveis fósseis (BORREGO *et al.*, 2010).

Em processos de combustão, o azoto reage com o oxigénio, produzindo maioritariamente NO (cerca de 90%), oxidado posteriormente a NO₂, pelos oxidantes presentes na atmosfera. O NO₂

é, de entre os NOx, o mais importante em termos da saúde humana. O NO₂ é um gás tóxico, facilmente detetável pelo odor, muito corrosivo e um forte agente oxidante. Para as concentrações normalmente presentes na atmosfera, o NO não é considerado um poluente perigoso (BORREGO *et al.*, 2010; LAMEIRAS, 2014).

Por outro lado, os óxidos de azoto podem também provocar efeitos nocivos sobre a vegetação, quando presentes em concentrações elevadas, tais como danos nos tecidos das folhas e redução do crescimento (BORREGO *et al.*, 2010).

A legislação nacional em matéria de qualidade do ar ambiente estipula valores limite para o NO₂ e NOx. Apesar de não existir regulamentação específica para o NO, este poluente é monitorizado em conjunto com o NO₂ e o NOx, nos mesmos locais. Trata-se de um poluente primário, que apesar de ser emitido em grandes quantidades, sobretudo em zonas de tráfego intenso, não é considerado um poluente perigoso para os níveis de concentração normalmente presentes na atmosfera. É, no entanto, um poluente com um papel importante em ciclos fotoquímicos com implicações nas concentrações de outros poluentes, nomeadamente do ozono.

Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono é um gás tóxico, invisível, sem cheiro ou sabor e que tem essencialmente origem antropogénica resultando principalmente da combustão incompleta de combustíveis fósseis e de outros materiais orgânicos, sendo o setor automóvel o que tem maior significância para a emissão deste poluente, tornando-o num bom indicador da poluição resultante do tráfego rodoviário (EEA, 2014). Além disso o CO pode ainda advir de fontes naturais, como erupções vulcânicas, fogos florestais, decomposição da clorofila e oceanos (SEINFELD e PANDIS, 1998; LAMEIRAS, 2014).

Nas zonas urbanas, as emissões de CO são particularmente elevadas durante as horas de maior densidade de tráfego, sendo as concentrações mais altas verificadas junto às grandes linhas de tráfego, cruzamentos e, em especial, em locais propícios a uma baixa taxa de renovação de ar como, túneis, cruzamentos desnivelados e parques subterrâneos.

Ozono

O ozono é um gás que se encontra maioritariamente na estratosfera (90%), constituindo a “camada de ozono”. A esta altitude o O₃ desempenha um papel primordial para a existência de vida no planeta, funcionando como um filtro para a radiação solar ultravioleta. O restante existe na troposfera, onde, pelo contrário, os seus efeitos são prejudiciais (LAMEIRAS, 2014).

A formação do ozono troposférico começa através da fotólise do NO₂ ($NO_2 + hv \rightarrow NO + O + O_2 \rightarrow O_3$). Neste mecanismo também ocorre a formação de NO, provocando um aumento das suas concentrações. Por sua vez, o NO pode reagir com o O₃ conduzindo à diminuição da sua concentração, proporcionando novamente a formação de NO₂ ($NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$). Através deste processo consegue obter-se um estado de equilíbrio dinâmico na formação e destruição do O₃.

No entanto, na presença de COV na atmosfera, a formação de O₃ é favorecida dado que os radicais orgânicos reagem com o NO, aumentando os níveis de NO₂, que na presença de radiação promove a formação de mais O₃, alterando assim o referido equilíbrio (SEINFELD e PANDIS, 1998). É importante salientar que, além destes, o metano (CH₄) e CO são igualmente gases preponderantes nos níveis de O₃ registados, uma vez que competem pelo radical hidroxilo (OH), alterando a quantidade de NOx disponível para a formação de O₃ (BORREGO *et al.*, 2010).

O O₃, quando em ambientes urbanos, apresenta um perfil sazonal e diário característico, relacionado com o ciclo diário solar e com a emissão dos seus precursores. O ozono troposférico está diretamente associado a efeitos adversos na saúde uma vez que causa irritação às mucosas e penetra profundamente nas vias respiratórias, atingindo os brônquios e alvéolos pulmonares, fazendo a sua ação sentir-se mesmo em concentrações baixas e em exposições de curta duração, sobretudo em crianças e asmáticos (LAMEIRAS, 2014).

Benzeno

A monitorização do benzeno justifica-se por dois motivos essenciais. Por um lado, é um composto bastante reativo, sendo considerado substância precursora do ozono, e por outro lado é conhecido pelo seu caráter cancerígeno (BORREGO *et al.*, 2010).

As tintas, os produtos de proteção de superfícies, de limpeza de metais e os utilizados em lavandarias contêm solventes que estão na origem da emissão antropogénica de quantidades significativas de hidrocarbonetos. As fontes móveis, em particular os transportes rodoviários, constituem outra das importantes fontes deste tipo, não só devido às emissões dos gases de exaustão, mas também como resultado da evaporação de combustíveis.

Partículas em suspensão

As partículas em suspensão são constituídas por partículas sólidas (fumos, poeiras, cinzas, etc.) e/ou líquidas (vapores, sprays) dispersas na atmosfera, sendo também denominadas de aerosol atmosférico. Entre os principais componentes da matéria particulada encontram-se os sulfatos, nitratos, aerossóis orgânicos, carbono elementar e carbono negro (FERREIRA, 2007).

Uma vez que as partículas nem sempre apresentam uma forma esférica, o tamanho destas é expresso através do diâmetro aerodinâmico equivalente (DAE), diâmetro de uma esfera de densidade unitária com a mesma velocidade terminal da partícula, que depende das propriedades físicas da partícula e não da sua geometria. As suas dimensões apresentam variações numa gama que vai desde alguns nanómetros até às centenas de micrómetros em DAE. Assim, de um modo simples, as partículas podem ser divididas em duas categorias de acordo com o seu tamanho, massa e composição, a fração fina, com DAE inferiores a 2.5 µm, e a fração grosseira, com DAE superior a 2,5 µm (BORREGO *et al.*, 2010; LAMEIRAS, 2014).

De acordo com o Decreto-Lei 102/2010, de 23 de Setembro, as PM10 são “partículas em suspensão suscetíveis de passar através de uma tomada de amostra seletiva [...] com eficiência de corte de 50%, para um diâmetro aerodinâmico de 10 µm”, enquanto as PM2,5 são “partículas

em suspensão suscetíveis de passar através de uma tomada de ar seletiva [...] com eficiência de corte de 50%, para um diâmetro aerodinâmico de 2,5 µm”.

As PM10 na atmosfera podem resultar de emissão direta (PM10 primárias) ou da emissão de precursores de partículas parcialmente transformados em partículas através de reações químicas atmosféricas (PM10 secundárias). A matéria particulada é emitida para a atmosfera através de uma gama variada de fontes, podendo ser antropogénicas ou naturais. As fontes antropogénicas que se destacam são a combustão doméstica (lareiras e aquecimentos) e a queima de combustíveis fósseis, os processos industriais (exploração mineira, produção de cimento, cerâmica, tijolos, etc.), obras de construção civil (manuseamento de materiais, etc.) e o tráfego rodoviário. Além disso, a atividade agrícola também constitui uma fonte de emissão deste poluente. Já as principais fontes de emissão naturais deste poluente passam pelos incêndios florestais, atividade vulcânica, spray marinho e ação do vento sobre o solo (BORREGO *et al.*, 2010; LAMEIRAS, 2014).

2.2. Parâmetros meteorológicos

A monitorização dos poluentes atmosféricos representa um papel fundamental na avaliação da qualidade no ar, no entanto, apenas este tipo de monitorização não possibilita o estudo dos processos que influenciam os fenómenos de poluição atmosférica. Neste sentido e, dado que as condições meteorológicas determinam a mistura, dispersão e transporte dos poluentes atmosféricos bem como a sua deposição no solo, pode afirmar-se que a meteorologia representa também um papel importante em matéria de qualidade do ar. Assim, o estudo da qualidade do ar requer, para além da monitorização dos níveis de poluentes atmosféricos, a monitorização dos parâmetros meteorológicos (FRANÇA, 2011).

As condições meteorológicas são fortemente influenciadas pela tipologia de ocupação do solo. Assim, em áreas urbanas, a qualidade do ar pode ficar comprometida devido à configuração, altura e disposição dos edifícios e das ruas, bem como da topografia natural, em que as ruas funcionam como vale, cujas vertentes são compostas pelas paredes dos edifícios (canyons urbanos ou street canyons), reduzindo a ventilação natural, criando condições de estabilidade atmosférica e fenómenos de recirculação, conduzindo à acumulação dos poluentes provenientes essencialmente do tráfego automóvel (VARDOULAKIS *et al.*, 2003).

Assim, deve ser realizada a monitorização dos parâmetros meteorológicos necessários para a interpretação dos dados de qualidade do ar, condicionantes da dispersão dos poluentes e das suas concentrações no ar nomeadamente, a temperatura, humidade relativa, vento (velocidade e direção), radiação solar, precipitação, e pressão atmosférica.

2.3. Enquadramento legal da qualidade do ar

Com o decorrer dos anos, tem-se observado um aumento das preocupações e um crescente envolvimento da população no que diz respeito a questões ambientais. A qualidade do ar é uma das temáticas em que, particularmente a Europa, tem tido um papel bastante ativo, estimulando

as autoridades a criarem políticas cada vez mais exigentes. Assim, a Comissão Europeia definiu uma estratégia global comum aos Estados Membros, através da fixação de objetivos de longo prazo relativamente à avaliação da qualidade do ar, de modo a que todos sigam o mesmo caminho e as mesmas linhas orientadoras (MONTEIRO *et al.*, 2007).

A Diretiva-Quadro 2008/50/CE, aprovada a 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e um ar mais limpo na Europa, agrupa num único ato legislativo as disposições legais da anterior Diretiva-Quadro 96/62/CE, de 27 de setembro, e de três das suas quatro Diretivas-Filhas referentes aos poluentes SO₂, NO₂, NOx, PM10, Pb, C₆H₆, CO e O₃, definindo ainda um intercâmbio recíproco de informações e de dados provenientes das redes e estações individuais que medem a poluição atmosférica nos Estados-Membros (APA, 2015).

Deste modo a Diretiva-Quadro 2008/50/CE, constitui uma das principais medidas implementadas com o intuito de combater a poluição atmosférica ao abrigo da estratégia temática sobre a poluição atmosférica e ambiciona, de acordo com as normas, orientações e programas da OMS, a redução da poluição atmosférica na Europa para níveis que diminuam os efeitos nocivos sobre a saúde humana e o ambiente. Além disso, este novo documento legislativo visou também harmonizar os procedimentos de avaliação, previsão e informação ao público em todos os EM.

A Diretiva 2008/50/CE é a primeira diretiva comunitária a estabelecer regulamentação para as PM2,5, definindo limites máximos de concentração em zonas poluídas, objetivos de redução da exposição e o reforço da vigilância deste poluente (FRANÇA, 2011).

Como membro da UE, Portugal tem a obrigação de transpor para o direito interno os documentos legislativos comunitários, devendo apresentar-se em conformidade com a estratégia legal da UE. Assim, a Diretiva 2008/50/CE, foi transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro, agregando ainda a quarta Diretiva-Filha, relativa ao arsénio, cádmio, mercúrio, níquel e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente (APA, 2015).

O DL n.º 102/2010, de 23 de Setembro, estabelece medidas destinadas a fixar os objetivos de qualidade do ar tendo em conta as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial de Saúde, avaliar a qualidade do ar e obter informação sobre a mesma, disponibilizando-a publicamente, preservar a qualidade do ar ambiente quando ela é boa e melhorá-la nos outros casos e ainda a promover a cooperação com outros EM de modo a reduzir a poluição atmosférica (BORREGO *et al.*, 2010).

A Figura 1 ilustra as modificações que a legislação comunitária e europeia sofreram desde a aprovação da primeira DQ relativa à qualidade do ar.

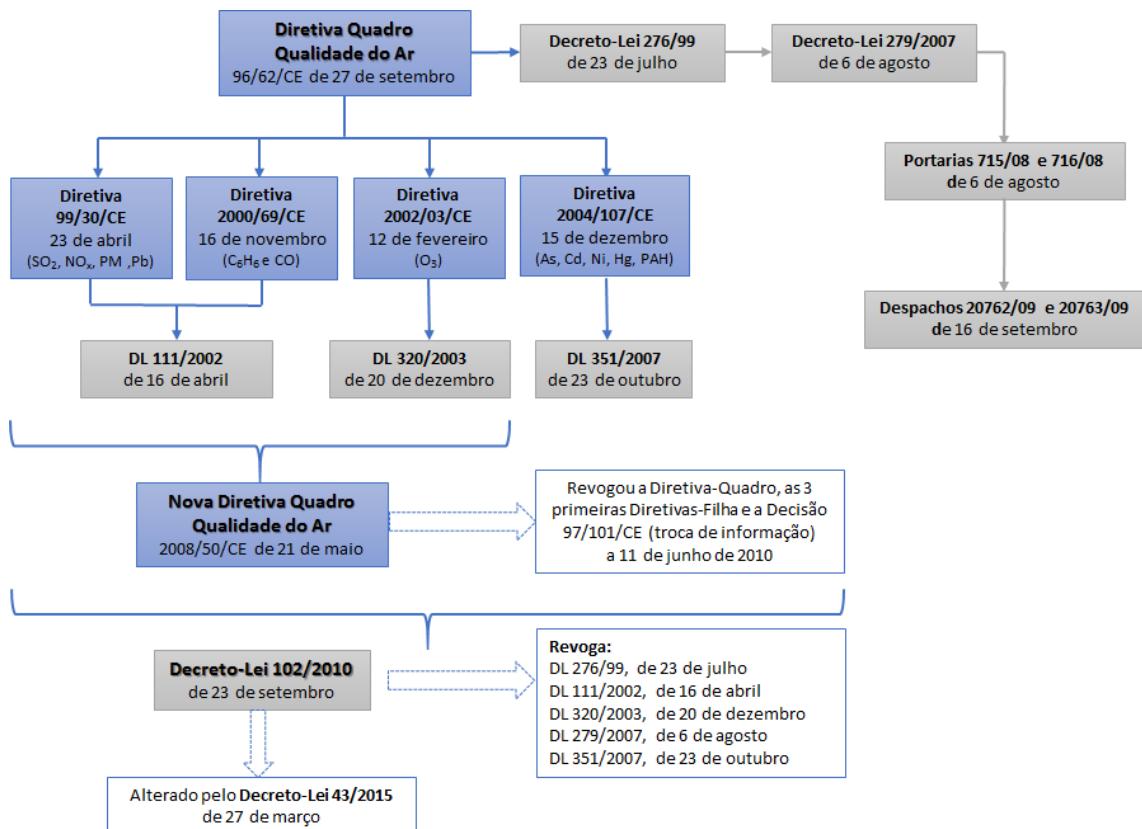


Figura 1 – Enquadramento legislativo no âmbito da Qualidade do Ar (adaptado de Borrego *et. al*, 2010).

Na Tabela 1 apresentam-se os parâmetros a avaliar estabelecidos na legislação nacional para os vários poluentes no ar ambiente.

Tabela 1 - Resumo dos valores legislados no DL nº 102/2010 para os vários poluentes do ar ambiente.

Parâmetro	Período considerado	Valor ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
<i>CO</i>		
Valor limite para proteção da saúde humana	Máximo diário das médias de 8 horas	10 000
<i>PM10</i>		
Valor limite diário para proteção da saúde humana	24 horas	50 (a não exceder mais de 35 vezes por ano civil)
Valor limite anual para proteção da saúde humana	Ano civil	40
<i>NO₂</i>		
Valor limite horário para proteção da saúde humana	1 hora	200 (a não exceder mais de 18 vezes por ano civil)
Valor limite anual para proteção da saúde humana	Ano civil	40
Limiar de alerta	Base horária (medido em 3 horas consecutivas)	400
<i>NOx</i>		

Parâmetro	Período considerado	Valor ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Nível crítico para proteção da vegetação	Ano civil	30
	C_6H_6	
Valor limite anual para proteção da saúde humana	Ano civil	5
	O_3	
Limiar de informação	1 hora	180
Limiar de alerta	1 hora	240
Valor alvo para proteção da saúde humana	Máximo das médias octo-horárias do dia	120 (a não exceder em mais de 25 dias por ano civil)
Valor alvo para proteção da vegetação	AOT40 calculado com base nos valores horários de Maio a Julho	18 000
Objetivo a longo prazo para proteção da saúde humana	Máximo da média diária octo-horária no ano civil	120
	SO_2	
Valor limite horário para proteção da saúde humana	1 hora	350 (a não exceder mais de 24 vezes por ano civil)
Valor limite diário para proteção da saúde humana	24 horas	125 (a não exceder mais de 3 vezes por ano civil)
Nível crítico para proteção da vegetação	Ano civil e Inverno (1 out a 31 mar)	20
Limiar de alerta	Base horária (medido em 3 horas consecutivas)	500

É importante referir que o Decreto-Lei n.º 102/2010 tem definidas eficiências de recolha de dados de modo a assegurar a sua validade. Assim, e sabendo que o período de integração dos valores medidos pelos vários analisadores de poluentes instalados é executado para um período de 15min (LAMEIRAS, 2014), a eficiência exigida para garantir a validade dos dados no cálculo dos parâmetros estatísticos é:

- Médias horárias: a existência de pelo menos 3 médias de 15 minutos válidas, ou seja, 75% das médias de 15 minutos naquele período de tempo.
- Médias octo-horárias: 75% dos dados horários, no mínimo têm de existir 6 valores horários consecutivos;
- Médias diárias: a existência de um mínimo de 75% das médias horárias, tendo no mínimo 18 valores horários;
- Média anual e mediana – recolha mínima de 50% dos dados;
- Percentís, 98; 99,9 e máximo – recolha mínima de dados de 75%.

Só é possível fazer a avaliação da qualidade do ar para os dados que sejam sujeitos aos critérios de validação relativos à recolha de dados e cálculo de parâmetros estatísticos. Como tal, na

Tabela 2 apresentam-se os critérios de validade aplicáveis aos vários parâmetros estatísticos do ozono, dióxido de enxofre, dióxido de azoto, benzeno, monóxido de carbono, chumbo e PM10.

Tabela 2 - Critérios de validação relativos à recolha de dados e cálculo de parâmetros estatísticos para o O₃, SO₂, NO₂, C₆H₆, CO, Pb e PM10 (adaptado de LAMEIRAS, 2014).

Parâmetro	Percentagem de dados válidos requerida
<i>O₃</i>	
Valores horários	75% (45 minutos)
Valores relativos a 8 horas	75% dos valores horários (6 horas)
Valores máximos diários das médias octo-horárias, calculadas por períodos consecutivos de 8 horas	75% das médias octo-horárias (18 médias oito horas/dia)
AOT40	90% dos valores horários no período definido para o cálculo do AOT40
Média anual	75% dos valores horários correspondentes aos períodos de verão (abril – setembro) e de inverno (janeiro – março e outubro a dezembro), considerados separadamente.
N.º de excedências e valores máximos mensais	90% dos valores médios dos máximos diários correspondentes a períodos de oito horas (27 valores diários/mês) 90% dos valores horários determinados entre as 8 e as 20 h (Hora da Europa Central)
N.º de excedências e valores máximos anuais	Valores relativos a 5 meses do semestre de verão (abril – setembro)
<i>SO₂, NO₂, C₆H₆, CO, Pb e PM10</i>	
Valores horários	75% (45 minutos)
Valores relativos a 8 horas	75% dos valores horários (6 horas)
Valores máximos diários das médias octo-horárias, calculadas por períodos consecutivos de 8 horas	75% das médias octo-horárias (18 médias oito horas/dia)
Valores por períodos de 24 horas	75% das médias horárias (pelo menos 18 valores) 90% dos valores de 1 hora ou (se estes não estiverem disponíveis) dos valores por períodos de 24 horas ao longo do ano
Média anual	90% dos valores de 1 hora ou (se estes não estiverem disponíveis) dos valores por períodos de 24 horas ao longo do ano

O tratamento de dados e a análise realizada ao longo deste trabalho terá em consideração todo o enquadramento legal apresentado.

2.4. Monitorização da qualidade do ar

Atualmente, a monitorização da qualidade do ar em Portugal é realizada recorrendo a estações fixas ou a campanhas experimentais executadas com estações móveis, empregando para tal métodos de referência definidos pela legislação ou por documentos equivalentes (MONTEIRO, 2007). As primeiras são utilizadas quando se pretende monitorizar, de forma contínua, o nível de poluição que ocorre num determinado local, enquanto as segundas são empregues quando se pretende realizar campanhas de medição que sejam limitadas no tempo e no espaço. Os analisadores utilizados para a monitorização apresentam um funcionamento contínuo e normalmente são instalados nas estações ou em abrigos, sendo os dados obtidos expressos a partir das concentrações de um determinado poluente num dado intervalo de tempo (FRANÇA, 2011).

Os poluentes monitorizados nas estações da qualidade do ar são, principalmente, poluentes primários como o SO₂, os NOx, o CO e as partículas e no caso dos poluentes secundários, destaca-

se o O₃. No entanto, as estações de monitorização existentes são de operação complexa, muito dispendiosas e de grandes dimensões, sendo então empregues com uma cobertura espacial menos densa. Assim, não é possível captar a heterogeneidade temporal e espacial bem como a identificação de *hotspots* de poluição, nem sempre refletindo a exposição e os efeitos sobre os seres humanos, que são considerados requisitos necessários para o desenvolvimento de estratégias robustas em tempo real para o controlo da exposição (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012; PENZA *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2015).

A implementação de redes de monitorização de qualidade do ar (RMQAr) surge como requisito para a avaliação da qualidade do ar. Tal como se pode observar na Tabela 3, e segundo os critérios da EUROAIRNET, as estações pertencentes às redes de monitorização são classificadas de acordo com o ambiente em que estão inseridas e a influência a que estão sujeitas (LARSSEN *et al.*, 1999).

Tabela 3 – Tipo de estação quanto à influência e ambiente (adaptado de BORREGO *et al.*, 2010).

Classificação	Tipo	Descrição
Ambiente	Urbana	Localizada em ambiente urbano
	Suburbana	Localizada na periferia das cidades
	Rural	Localizada em ambiente rural
Influência	Tráfego	Monitorizam a qualidade do ar resultante das emissões diretas do tráfego automóvel
	Industrial	Monitorizam a qualidade do ar resultante das emissões diretas da indústria
	Fundo	Não monitorizam a qualidade do ar resultante das emissões diretas de nenhuma fonte em particular; representam a poluição a que qualquer cidadão, mesmo que viva longe de fontes de emissão, está sujeito.

A presença de diferentes tipos de estações a operar na mesma RMQAr possibilita uma avaliação a diferentes escalas, simplificando a avaliação e gestão da qualidade do ar (LRA, 2010).

A rede de monitorização da qualidade do ar abrange todo o território nacional e conta com mais de 60 estações com equipamentos de medição de concentrações de poluentes atmosféricos em contínuo. No entanto, a rede de monitorização que existe atualmente em Portugal não permite caracterizar em detalhe a qualidade do ar em todo o território nacional, em particular nos grandes aglomerados populacionais em que se verifica uma grande variedade de situações microclimáticas e configurações espaciais. Tal facto reflete-se numa avaliação da qualidade do ar muito incompleta, quando recorrendo apenas à monitorização como instrumento de avaliação da qualidade do ar ambiente (FERREIRA, 2007; RIBEIRO, 2008).

Na base de dados *online* sobre qualidade do ar, QualAr, criada pela APA, é possível ao público consultar o sistema de monitorização de qualidade do ar em Portugal, concentrando a informação referente à qualidade do ar registada, através dos dados obtidos nas estações que são periodicamente enviados para um servidor localizado nas CCDR integrando o sistema nacional de informação sobre qualidade do ar (LRA, 2010a). A apresentação dos dados é realizada sob forma de índice diário de qualidade do ar, sendo definido pela APA como “o índice de qualidade do ar de determinada área que resulta da média aritmética calculada para cada um dos poluentes medidos em todas as estações da rede dessa área. Os valores assim

determinados são comparados com as gamas de concentrações associadas a uma escala de cores sendo os piores poluentes responsáveis pelo índice” (QUALAR, 2015).

2.5. Métodos de referência

As abordagens convencionais para a monitorização da qualidade do ar são baseadas em medições realizadas em estações de monitorização fixas, que utilizam métodos de medição de referência, cumprindo os requisitos estabelecidos nos dispositivos legais (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012; KUMAR *et al.*, 2015).

Para efeitos de aplicação da Diretiva n.º 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio, e do Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de setembro, em Portugal são utilizados os métodos de medição de referência definidos nos mesmos documentos legislativos, podendo ser utilizados outros métodos de medição desde que sejam aprovados pela APA e demonstrada a equivalência com o método de referência.

Segundo a APA, as medições efetuadas devem ser, tanto quanto possível, padronizadas, de modo a obterem-se dados que sejam comparáveis e com a qualidade necessária, para permitirem a validação de modelos atmosféricos, análise de tendências e outras avaliações estatísticas, assim como a troca de informação com as entidades da União Europeia. Sendo que, durante a monitorização de todos os poluentes mencionados devem ser assegurados os procedimentos de qualidade de modo a que as concentrações lidas cumpram os requisitos da incerteza máxima exigidos pela Diretiva n.º 2008/50/CE (LRA, 2010a). Assim, devem ser executados todos os testes mencionados nas normas europeias de modo a calibrar os analisadores e obter respostas válidas.

Para as PM10, tendo em vista a utilização dos métodos de análise automáticos (ou contínuos) e o cumprimento da Diretiva 1999/30/CE, foi criado um Grupo de Trabalho Europeu - EC Working Group on Particulate Matter – com o objetivo de desenvolver e assegurar uma metodologia capaz de demonstrar a equivalência entre o método de referência (gravimétrico) e os outros métodos automáticos. A metodologia a utilizar pelos Estados Membros encontra-se descrita no guia *Guidance to Member States on PM10 Monitoring and Intercomparisons with the Reference Method*, onde está estabelecido que os Estados Membros podem utilizar instrumentos ou técnicas de análise automáticas para a determinação de partículas caso demonstrem, através de testes de intercomparação, a equivalência ou a existência de uma relação entre os valores fornecidos pelos equipamentos automáticos e os de referência (WILLIAMS e BRUCKMANN, 2002).

Em Portugal, a partir de ensaios promovidos pelo Instituto do Ambiente (hoje Agência Portuguesa do Ambiente), em estudos de intercomparação de resultados entre o método de referência e analisadores utilizando o método equivalente de radiação β , foram determinados fatores de correção de 1,18 e 1,11 a aplicar, respetivamente, para estações urbanas de tráfego e estações urbanas de fundo pertencentes à Rede Nacional de Medição de Qualidade do Ar (INSTITUTO DO AMBIENTE, 2002; LRA, 2010a).

A amostragem contínua é realizada através de analisadores que operam segundo os métodos de referência, baseando-se em propriedades óticas ou físicas dos poluentes, permitindo a produção de dados em tempo real, emitindo continuamente um sinal elétrico proporcional à concentração do poluente medido, sendo os valores instantâneos obtidos integrados em médias de 15 minutos e armazenados na memória dos próprios analisadores (LRA, 2010a).

Na legislação portuguesa encontram-se definidos 12 métodos de referência para avaliação das concentrações no ar ambiente e das taxas de deposição. No entanto, seguidamente serão apenas abordados os métodos de referência relevantes no âmbito desta dissertação, ou seja, os métodos aplicáveis aos poluentes monitorizados na campanha experimental da Ação COST TD1105. As normas europeias aplicáveis aos métodos de referência mencionadas nos dispositivos legais sofreram alterações, sendo que para a elaboração deste capítulo já se utilizam as atuais normas.

Na Tabela 4 encontram-se sistematizados os métodos de referência aplicáveis aos poluentes monitorizados na campanha experimental da Ação COST TD1105, os respetivos princípios e gamas de medição.

Tabela 4 - Métodos de referência aplicáveis aos poluentes monitorizados na campanha experimental da Ação COST TD1105, princípios e gamas de medição.

Poluente	Método de referência	Príncipio de medição	Gama de medição(*)	Referências
Dióxido de enxofre	Fluorescência em ultravioleta (baseado na EN 14212:2012: "Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence")	A fluorescência em UV é baseada na emissão de luz das moléculas de SO ₂ , que foram previamente excitadas por radiação ultravioleta, quando regressam ao estado fundamental.	0-1000 µg.m ⁻³	(LRA, 2010b; EN 14212:2012)
Dióxido de azoto/ Óxidos de azoto	Quimiluminescência (baseado na EN 14211:2012: "Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence")	A quimiluminescência é baseada na emissão de luz da molécula de NO ₂ * excitada, produzida pela reação do NO com o O ₃ .	NO ₂ : 0-500 µg.m ⁻³ NO: 0-1200 µg.m ⁻³	(LRA, 2011a; EN 14211:2012)
Ozono	Fotometria de ultravioleta (baseado na EN 14625:2012: "Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry")	A fotometria de ultravioleta é baseada na absorção de luz ultravioleta pelas moléculas de ozono.	0-500 µg.m ⁻³	(LRA, 2011b; EN 14625:2012)
Monóxido de carbono	Fotometria de infravermelhos (baseado na EN 14626:2012: "Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by nondispersive infrared spectroscopy")	A atenuação da radiação infravermelha (IV) que passa através da célula que contém a amostra traduz a concentração de CO na célula, de acordo com a lei de Beer-Lambert.	0-100 mg.m ⁻³	(LRA, 2013; EN 14626:2012)
Benzeno	Cromatografia gasosa (baseado na EN 14662:2005: "Ambient air quality – Standard method for measurement of benzene concentrations; parte 3 -"Automated pumped sampling with in situ gas chromatography")	A determinação de benzeno contido numa amostra de ar compreende a fixação inicial dos poluentes em cilindros de material adsorvente específico, e posterior separação e identificação dos diversos compostos por cromatografia em fase gasosa, associada à deteção por ionização de chama (FID) ou fotoionização (PID).	0-10 µg.m ⁻³	(LRA, 2010a; EN 14662:2005 — parte 3)
Partículas em suspensão PM10 e PM2,5	Método gravimétrico (EN 12341:2014 "Ambient air – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM2.5 mass concentration of suspended particulate matter") Método de absorção por radiação beta (ISO 10473:2000: "Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium – Beta-ray absorption method") ¹	O método gravimétrico é baseado na amostragem de matéria particulada por gravimetria, em filtros, e posterior pesagem recorrendo a uma balança. O método equivalente é baseado na absorção da radiação β emitida por uma fonte radioativa pelas partículas depositadas num filtro.	PM10: 1-150 µg.m ⁻³ PM2,5: 1-120 µg.m ⁻³ 0-200 µg.m ⁻³	(LRA, 2010a; EN 12341:2014) (LRA, 2010a; ISO 10473)

^(*) O intervalo de concentração representa a gama de certificação para os testes de aprovação. Os resultados são expressos sempre para 293 K e 101,3 kPa.

2.6. Sensores de baixo custo

Os microsensores representam uma grande oportunidade de criar redes de monitorização com sensores em grandes áreas, sem necessidade de proceder a uma posterior interpolação, que geralmente se encontra inerente às estações de monitorização da qualidade do ar convencionais (SNYDER *et al.*, 2013). Além disso, esta nova tecnologia pode trazer novas aplicações e melhorar as aplicações atuais na área de controlo da qualidade do ar, nomeadamente no que diz respeito a completar redes de monitorização do ar ambiente, fazer monitorização em fontes emissoras, monitorização da exposição pessoal e permitir uma monitorização participativa.

Os avanços verificados nas infraestruturas miniaturizadas de comunicação sem fios implicam que estes sensores também são capazes de comunicar os dados de alta resolução espacial quase em tempo real. Contrariamente aos instrumentos analíticos convencionais, grandes e dispendiosos, as redes baseadas em sensores são, geralmente, compactas, controladas remotamente para a transmissão dos dados recolhidos, e de fácil implementação para se realizar monitorização autónoma em grandes números. Assim, com o baixo custo apresentado e a implementação numerosa devido ao seu tamanho reduzido e funcionamento a bateria, a integração de sistemas de monitorização de qualidade do ar baseados em microsensores está a começar a mudar a abordagem convencional, de modo a permitir a obtenção de informação sobre os níveis de qualidade do ar em tempo real e com maior resolução espacial, suportando decisões e permitindo informar a população em geral.

Os dados adquiridos a partir de um conjunto de microsensores de qualidade do ar e de sensores meteorológicos podem constituir a base para a avaliação dos níveis de poluição e para a elaboração de estratégias de controlo eficazes para a sua redução. No entanto, apesar dos progressos recentes que se têm verificado no desenvolvimento de sensores de baixo custo, é necessário mais esforço para incentivar seu uso generalizado em ambientes urbanos. Além disso, devem ser superadas várias fraquezas identificadas, incluindo a consistência e durabilidade dos elementos sensoriais, a validade dos dados recolhidos, bem como o custo de gestão e pós-processamento de dados (KUMAR *et al.*, 2015).

As redes de monitorização que utilizem sensores requerem energia elétrica e um sistema para carregar os dados. A implementação de microsensores de monitorização da qualidade do ar no campo baseia-se em diversas tecnologias. Dentro das tecnologias utilizadas encontram-se sensores que operam através de bateria, com carga suficiente para 2 anos de funcionamento, fazendo com que os mesmos sejam adequados para implementações prolongadas de modo a detetar pontos críticos de poluição, avaliar mudanças nas concentrações de poluentes relacionados com desenvolvimento urbano, e detetar poluentes no limite de zonas industriais (AIR MONITORS, 2015). As comunicações alternativas incluem ligações Wi-Fi para uma rede local disponível e serviços móveis, podendo utilizar o General Packet Radio Service (GPRS) que é uma parte integral do Global System for Mobile Communications (GSM) (MEAD *et al.*, 2013; AIR MONITORS, 2015). As versões de sensores portáteis utilizam protocolos de comunicação bluetooth e têm baterias comparáveis às dos telemóveis que devem ser carregadas diariamente (AIR MONITORS, 2015).

Os microsensores recentemente desenvolvidos são produzidos utilizando técnicas de micro-fabricação e contêm sistemas micro-eletro-mecânicos (MEMS) constituídos por elementos microfluídicos, óticos e nanoestruturados, permitindo que sejam compactos, leves e pouco dispendiosos (WHITE *et al.*, 2012). Estes equipamentos são complementados através de circuitos e dispositivos de comunicação que apresentam um consumo reduzido de energia (KUMAR *et al.*, 2015).

Os componentes básicos dos microsensores são elementos que respondem às mudanças nas propriedades físicas ou químicas, que são convertidas em sinais elétricos por transdutores (WHITE *et al.*, 2012).

O procedimento de calibração dos microsensores de gás é realizado tendo em consideração dois passos. No primeiro passo é realizada a "verificação do zero", determinando a resposta do microsensor quando a concentração de poluente a monitorizar é zero, já no segundo passo determina-se a resposta do microsensor quando exposto a um gás com uma concentração específica de gás alvo, ou seja, procede-se à "verificação de *span*" (KULARATNA e SUDANTHA, 2008). Os sensores são sensíveis às condições meteorológicas e precisam de tempo para se adaptarem sempre que o ambiente de monitorização altera, não sendo alterado pela sua precisão de calibração.

Com o intuito de integrar essas novas tecnologias ainda é necessário aprofundar o conhecimento ao nível do desempenho de sensores comparativamente com os métodos de referência. Essa comparação pode ser realizada com recurso a campanhas de monitorização da qualidade do ar, realizando posteriormente uma análise do seu desempenho (PENZA *et al.*, 2014; SPINELLE *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2015).

2.6.1. Tecnologias de sensores de baixo custo

Os microsensores existentes mais comercializados dividem-se em três tipos de tecnologias, nomeadamente sensores eletroquímicos, resistivos (onde se enquadram os sensores baseados em óxidos metálicos, MOS) e óticos (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012). Os microsensores operam com diferentes princípios de funcionamento, apresentando diferentes gamas de sensibilidade, seletividade e tempos de resposta (AZAD *et al.*, 1992; LEE e LEE, 2001). De seguida procede-se à descrição das tipologias de sensores de baixo custo mencionadas.

Sensores eletroquímicos:

O mecanismo de funcionamento deste tipo de sensores é baseado em reações eletroquímicas que ocorrem dentro do sensor entre os gases presentes no ar ambiente que se pretendem monitorizar e alguns eletrólitos (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012). Estas reações produzem uma corrente que é medida externamente, obtendo uma corrente elétrica que varia de acordo com as concentrações de gás (JAQUINOT *et al.*, 1999) seguindo a conhecida lei de Nernst para reações eletroquímicas (KUMAR e FRAY, 1988).

Cada sensor tem uma célula que incorpora três elétrodos separados por filtros molhados (Figura 2). Estes filtros são separadores hidrofílicos que permitem o contacto iónico entre os elétrodos através do transporte de eletrólitos via ação capilar. Os elétrodos são denominados de elétodo operador, de referência e contador (MEAD *et al.*, 2013).

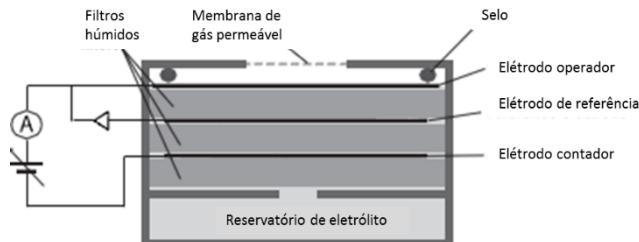


Figura 2 – Esquema de uma célula eletroquímica (adaptado de MEAD *et al.*, 2013).

O elétodo operador é o local onde se dá a redução ou oxidação da espécie de gás alvo. Este elétodo é normalmente coberto com um catalizador selecionado para proporcionar uma área de superfície elevada e otimizada de modo a promover a reação da fase gasosa da espécie escolhida, que nestes dispositivos entra no sensor por difusão. A carga eletrónica gerada pela reação à superfície do elétodo operador é equilibrada através da ocorrência de uma reação no elétodo contador, formando assim um par de reações químicas redox, na qual uma espécie é reduzida e a outra oxidada, ou seja, há uma transferência de eletrões. Os sensores são desenhados de modo a que a taxa de difusão do gás alvo para o elétodo sensorial seja bastante mais lenta do que a taxa de reação do gás alvo no elétodo (MEAD *et al.*, 2013). Consequentemente, o *output* obtido pelo sensor é diretamente proporcional à concentração do gás alvo (STETTER e LI, 2008).

Durante o funcionamento do sensor, o elétodo operador é mantido com um potencial fixo enquanto o potencial do elétodo contador pode variar. Em ar zero, o elétodo contador apresenta o mesmo potencial do elétodo operador. No entanto, na presença do poluente a avaliar, é produzida uma corrente que varia para compensar a corrente gerada no elétodo operador fazendo com que o potencial varie. De modo a assegurar a linearidade e sensibilidade, o potencial do elétodo operador é estabelecido e mantido durante a operação tendo em consideração um terceiro elétodo de referência interna, que é mantido a um potencial constante e estável. A diferença de potencial entre o elétodo operador e o contador gera então uma corrente elétrica, que é o sinal de saída do sensor (MEAD *et al.*, 2013).

O tamanho típico desta tipologia de sensores é cerca de 20 mm de diâmetro e o consumo de energia é muito baixo, porque o sinal gerado é uma corrente elétrica de baixo nível, portanto, a principal exigência de energia é na sua amplificação (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

Alguns fabricantes utilizam, na constituição dos sensores, eletrólitos líquidos ou gasosos, enquanto outros usam sólidos (KUMAR, 2000), eletrólitos de gel orgânico ou politetrafluoretileno (PTFE) poroso com materiais catalíticos. Estas diferentes composições determinam a seletividade e sensibilidade do sensor ao gás-alvo, como COV (NAGAI *et al.*, 2010), O₃ (KNAKE e HAUSER, 2002), NO₂ (ONO *et al.*, 2001), NOx, NO (MIURA *et al.*, 1999), SO₂ e CO (WHITE *et al.*, 2012).

Os sensores eletroquímicos tradicionais, geralmente, apresentam uma gama de deteção de concentração do gás-alvo muito elevada (SAPONARA *et al.*, 2011), no entanto, existem também sensores que podem atingir limites de deteção baixos (KATULSKI *et al.*, 2009). Segundo Aleixandre e Gerboles (2012), usualmente, os limites de deteção para O₃ e NO₂ situam-se entre os 10-20 ppm e em alguns casos, a gama pode ser tão baixa quanto 2 ppm, sendo que para outros gases as gamas dos limites de deteção são geralmente mais elevadas.

O erro tende a ser semelhante em todos os sensores, apresentando um desvio da linearidade de cerca de 2-5%, no entanto, em alguns casos este pode aumentar até aos 10%. Embora não possa ser eliminada completamente, a sensibilidade cruzada a outros gases pode ser melhorada através da seleção de elétrodos diferentes (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

A temperatura também tem influência na resposta do sensor, no entanto esta pode ser modelada e corrigida (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012). Através do estudo realizado por Gerboles e Buzica (2009), é possível verificar a dependência da velocidade do vento para o caso dos sensores serem aplicados em locais de monitorização de ar ambiente, provavelmente influenciando o equilíbrio químico na superfície. Além disso, alguns sensores eletroquímicos só funcionam corretamente quando sujeitos a uma gama restrita de humidade, sendo que valores muito baixos ou muito elevados deste parâmetro podem causar problemas nas respostas dos mesmos (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

Sensores resistivos (MOS):

Os sensores resistivos baseiam-se num mecanismo de sensor transdutor, consistindo na mudança de resistência ou condutividade de um óxido metálico quando expostos a diferentes gases ambiente (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012; CASTELL *et al.*, 2013).

Os sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores consistem de um ou mais óxidos metálicos de transição, depositados sobre um substrato de alumínio ou sílica. As propriedades de deteção baseiam-se na reação entre o óxido metálico semicondutor e os gases de oxidação ou redução presentes na atmosfera, provocando alterações na condutividade. Esta mudança na condutividade é medida ao longo de um par de elétrodos incorporados no óxido metálico. Além disso, dado que as reações são favorecidas em condições de temperatura elevada, estes sensores têm na sua constituição um elemento de aquecimento (EVERYWARE, 2012).

Na Figura 3 é possível observar uma representação esquemática de um sensor baseado em óxidos metálicos.

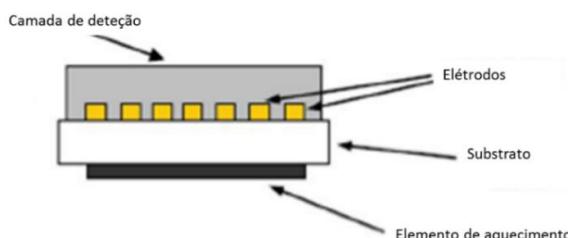


Figura 3 - Esquema de um sensor baseado em óxidos metálicos (adaptado de EVERYWARE, 2012).

O dióxido de estanho (SnO_2), sob a forma de grãos porosos, películas espessas ou finas, é o óxido metálico mais utilizado porque reage com um elevado número de gases (elevada reatividade) e verificam-se grandes alterações na sua resistência. O modelo mais aceite é que a condutividade é dominada pelo limite dos grãos formados pelo dióxido de estanho. Na presença de um gás oxidante, como o O_2 , NO_2 e O_3 , as moléculas destes reagem com o SnO_2 capturando eletrões da superfície. Esta acumulação de eletrões cria um espaço de carga negativa que atua como uma barreira para os eletrões, aumentando a condutividade (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012; EVERYWARE, 2012). No entanto, na presença de gases redutores, como CO ou H_2 , a resistência do sensor diminui (EVERYWARE, 2012). A magnitude das mudanças na resistência depende da microestrutura e da composição/dopagem do material base, da morfologia e das características geométricas da camada de deteção e do substrato, bem como da temperatura em que ocorre a deteção. Assim, alterações nestes parâmetros permitem o ajuste da sensibilidade para diferentes gases ou classes de gases (EVERYWARE, 2012).

Estes sensores são de pequenas dimensões, apresentando como tamanho típico 12 mm de diâmetro e poucas gramas de peso (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

Os sensores resistivos precisam de temperaturas altas para aumentar a taxa de reações, normalmente de 200 até 400°C, por isso, normalmente, têm incorporado um sistema de aquecimento (principalmente de platina) que permite aumentar a sensibilidade e diminuir o tempo de resposta. Os sensores baseados em óxidos metálicos, quando sujeitos a escalas de temperatura diferentes, apresentam características de resposta diferentes para cada tipo de gás. Assim, de modo a aumentar a sensibilidade e minimizar as interferências cruzadas, deve ser selecionada a temperatura operacional mais adequada para cada poluente específico (EVERYWARE, 2012).

Esta tipologia de sensores responde a uma ampla gama de concentrações de gases, desde alguns ppb (KIDA *et al.*, 2009) até aos milhares de ppm (KATULSKI *et al.*, 2009). O sinal obtido pelo sensor, quando submetido a um determinado rácio de ruído, que é fornecido pelos fabricantes, normalmente não é muito claro. A dessorção tende a ser lenta mas, na maior parte dos casos, o seu tempo de resposta anda à volta de alguns minutos (KATULSKI *et al.*, 2009).

Estes sensores são os que apresentam a maior sensibilidade cruzada de entre todas as tipologias de sensores mencionados, reagindo a praticamente qualquer composto volátil (redutor ou oxidante), gases tóxicos como o NO_x , ou compostos orgânicos voláteis. De forma a lidar com a sensibilidade cruzada destes sensores a outros poluentes, que não o gás alvo, os fabricantes empregam diferentes métodos, nomeadamente a incorporação de agentes dopantes ou a colocação filtros, podendo ainda fornecer tabelas de respostas equivalentes (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012). Por vezes são depositadas camadas finas de outro metal (por exemplo, nanopartículas de ouro) ou óxidos metálicos sobre a camada de deteção para atuar como um catalisador ou um filtro. Alguns exemplos existentes para esta aplicação são depuradores de ozono adicionados a sensores de NO_2 e filtros de carvão adicionados a sensores de CO (EVERYWARE, 2012).

A temperatura e a humidade relativa são parâmetros que interferem nas respostas do sensor, tendo de ser controladas ou medidas com precisão de modo a poder aplicar um modelo de modo a avaliar sua influência. A estabilidade é provavelmente o pior problema para este tipo de sensores, sendo que a sua resposta muda ao longo do tempo e os sensores têm de ser recalibrados (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012; SPINELLE *et al.*, 2014).

Sensores óticos:

Os sensores óticos de gases medem a absorção de luz pelas espécies gasosas de interesse. No entanto, a dispersão da luz é utilizada para medir as concentrações de partículas como PM10 e PM2,5 (WHITE *et al.*, 2012). Assim, um dos tipos de sensores óticos utilizados são os contadores óticos de partículas (OPC).

Na Figura 4 apresenta-se um esquema ilustrativo para esta tipologia de sensores.

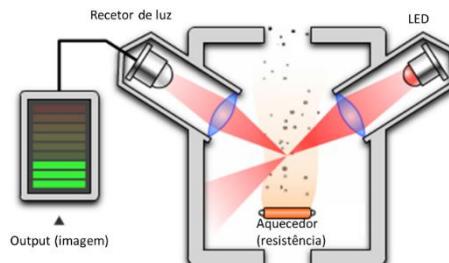


Figura 4 - Esquema de um contador óptico de partículas (adaptado de: <http://www.shinyei.co.jp/>)

As medições de partículas utilizando instrumentos ópticos são baseadas no facto de que quando uma partícula passa através de um feixe de luz, há uma porção desta que é dispersada. A deteção desta luz dispersada é a base de todos estes instrumentos. O número de partículas pode ser determinado simplesmente contando os pulsos de luz dispersada que atinge o detetor. No entanto, utilizando técnicas de dispersão óptica conseguem obter-se muito mais informações para além do número de partículas. A intensidade da luz dispersada está relacionada com o tamanho da partícula e assim, esta relação pode ser utilizada para fazer determinar o tamanho das partículas. Além disso, o padrão de dispersão espacial é dependente da forma das partículas, então este é outro parâmetro que pode ser determinado recorrendo a instrumentos ópticos (CENTRE FOR ATMOSPHERIC SCIENCE, 2015).

Este tipo de sensores é fácil de utilizar e para períodos longos de amostragem pode ser aplicado sem supervisão. A calibração deste tipo de sensores depende do índice de refração, forma das partículas e tipo de mistura de aerossol presente na amostra (BURKART *et al.*, 2010).

2.6.2. Interferências cruzadas nos sensores por poluente

As informações relativas ao desempenho dos sensores de baixo custo estão a começar a estar disponíveis ao público apenas agora (CASTELL *et al.*, 2013).

Devido à elevada sensibilidade da parte eletrónica deste tipo de instrumentos e uma vez que está integrado numa placa elétrica, ao operar um sensor para além de conhecer as especificações do sensor, também é necessário conhecer o seu comportamento. Além disso, vários estudos mostram que a caracterização laboratorial não é suficiente e que é essencial testar o desempenho do sensor em condições reais (GERBOLES e BUZICA, 2009; MEAD *et al.*, 2013). Apenas recentemente está a começar a ser avaliado o desempenho de microsensores em condições reais, sendo a fiabilidade a longo prazo dos sensores de baixo custo ainda desconhecida (CASTELL *et al.*, 2013). No decorrer deste trabalho, só foram encontradas comparações entre as tecnologias convencionais e os sensores para os poluentes gasosos, sugerindo que as tecnologias de sensores para partículas poluentes ainda estão em desenvolvimento.

Para a deteção de NO₂, tanto os sensores baseados em óxidos metálicos como os eletroquímicos apresentam um comportamento adequado e uma boa sensibilidade. No entanto, ainda são poucos os que conseguem alcançar a gama de 0,15-0,01 ppm, mencionada nas diretivas europeias. Além disso, quando se faz a monitorização deste poluente no ar ambiente, de todos os gases presentes só se deve considerar o O₃ como gás interferente. Em alguns sensores, a presença de SO₂ implica alterações à sensibilidade, podendo aumentar a indeterminação de NO₂ até 2 ppb nas concentrações ambientais verificadas habitualmente (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

No que diz respeito ao O₃, uma vez que este poluente é muito reativo, geralmente, tanto os sensores resistivos como os eletroquímicos são bons detectores, medindo concentrações baixas (10 ppb). Em condições de elevadas temperaturas, o O₃ é instável, sendo que em alguns sensores, devido a esta instabilidade, são implementados filtros. Das interferências cruzadas detetadas, apenas se destaca o NO₂ como relevante (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

O NO é um gás redutor e os sensores resistivos que medem este poluente, geralmente, são seletivos ao NO₂ e O₃. No entanto, para outros gases redutores, estes sensores não são muito seletivos, o que obriga os fabricantes a incorporarem filtros. Assim, o NO também é um poluente que é bem medido quer por sensores resistivos, quer por sensores eletroquímicos (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

O CO pode ser detetado por sensores resistivos, eletroquímicos e ópticos, a aproximadamente 10 ppm (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

O SO₂ representa um problema para sensores resistivos baseados em óxidos metálicos, pois provoca a contaminação da superfície do sensor, tornando a deteção deste gás muito difícil para esta tipologia de sensores. Além disso, para monitorizar o SO₂ é exigida alta sensibilidade dos sensores (0,03-0,15 ppm). Assim, os únicos sensores disponíveis para medir a concentração deste gás no ambiente são os sensores eletroquímicos (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

Em geral, os sensores resistivos tendem a beneficiar de uma maior sensibilidade, no entanto apresentam diversos problemas com a reprodutibilidade e estabilidade, tornando-os pouco credíveis para a maioria das aplicações. Por outro lado, os sensores eletroquímicos são os

segundos melhores em questões de sensibilidade e apresentam melhores características de estabilidade (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

Mead et al. (2013) concluíram que os sensores eletroquímicos podem apresentar um bom desempenho a medir níveis de ppb. Concluíram ainda que a instrumentação tem interferências cruzadas com a temperatura e a humidade relativa do ar, bem como com gases poluentes, exigindo um pré-processamento dos dados antes que se verifique uma correlação aceitável entre os microsensores e o equipamento de referência. No entanto, de acordo com estes autores, após o processamento de dados, os resultados de NO, NO₂ e CO são encorajadores. Concluem ainda que os sensores utilizados no projeto e a filosofia de medição baixo custo/elevada cobertura espacial têm o potencial de fornecer uma avaliação muito mais completa da qualidade do ar e com maior resolução, e poderiam ser utilizados para a quantificação da exposição humana bem como para fins de controlo e legislativos.

A fim de que os dados sejam úteis do ponto de vista científico e técnico, é necessário desenvolver métodos para corrigir sensibilidades cruzadas assim como os efeitos da temperatura e humidade relativa.

2.6.3. Exemplos de aplicação de sensores de baixo custo

Esta secção fornece uma visão geral e a descrição de alguns dos projetos em curso mais relevantes, além da Ação COST TD1105, que têm como objetivo a monitorização da qualidade do ar recorrendo a novas tecnologias de sensores.

O desenvolvimento de métodos de monitorização ambiental de baixo custo (EUNETAIR, 2014; MESSAGE, 2015) além de levar à criação de sensores de qualidade de ar comercialmente disponíveis, promoveu também a criação de protótipos de redes de sensores (KUMAR *et al.*, 2015).

Alguns dos projetos que estão a testar tecnologias de sensores utilizam plataformas localizadas em pontos fixos em cidades (MEAD *et al.*, 2013). No entanto, a maioria dos projetos aproveita o facto dos sensores poderem ser implementados em plataformas móveis como bicicletas, carros, transportes públicos, etc. e utiliza-os para monitorização móvel. Os sensores geralmente incluem um receptor de GPS para os localizar, facilitando a geração de mapas de qualidade de ar ao nível da rua. As plataformas móveis não conseguem captar a variação temporal da mesma forma que as estações fixas, mas apresentam uma cobertura espacial mais abrangente. No entanto, com as redes móveis é possível gerar mapas de poluição do ar agregados ao longo do tempo (por exemplo, todas as plataformas móveis que atravessam uma rua específica durante 24 horas), ou comparar a poluição em diferentes ruas ou partes da cidade num determinado momento. Deste modo, podem ser exploradas tanto as variações de concentração de poluentes temporais como espaciais (MILTON e STEED, 2007). Existem ainda outros projetos que envolvem a melhoria na estimativa de concentrações de poluentes atmosféricos nos pontos de interesse, tais como escolas, hospitais ou uma intersecção da estrada, em particular na avaliação da eficácia das estratégias de mitigação (CASTELL *et al.*, 2013).

Este tipo de avaliação recorrendo a microsensores pode permitir o desenvolvimento de novos tipos de estudos de poluentes urbanos que avaliam a exposição pessoal enquanto o indivíduo se move através de uma cidade, variações de pequena escala devido ao efeito de *street canyon*, fontes e dispersão de poluentes numa escala muito mais detalhada (MILTON e STEED, 2007). Em geral, é importante que os dados do sensor sejam combinados com os dados existentes a partir de modelos e redes de monitorização da qualidade do ar convencionais para fornecer mapas de poluição do ar mais precisos que são capazes de capturar variações de poluentes atmosféricos ao nível da rua e da cidade. A principal limitação desta estratégia de monitorização está ligada à qualidade e tratamento do sinal GPS. A qualidade do sinal GPS pode ser menor em ruas estreitas com edifícios altos do que numa área residencial com habitações de dois andares. Logo, deve ter-se em consideração o grau de incerteza que o sinal de GPS pode introduzir (CASTELL *et al.*, 2013).

Atualmente encontram-se em implementadas algumas redes de monitorização baseadas em medições efetuadas por microsensores. Seguidamente são apresentados alguns exemplos de projetos em curso que utilizam estas novas tecnologias.

Future Cities Project

O Future Cities Project visa transformar o Porto numa *smart city*, num laboratório vivo, através da aplicação de uma ampla gama de sensores de monitorização e equipamentos de comunicação, criando assim condições para futuras investigações e novos desenvolvimentos recorrendo a novas tecnologias para a recolha de dados através de plataformas móveis, comunicações sem fio e sistemas de processamento de informação a larga escala (FUTURE CITIES PROJECT, 2015a). Neste projeto foram instalados 50 sistemas de sensores no topo dos autocarros STCP permitindo recolher dados relativos à qualidade do ar, luz, temperatura e humidade na cidade do Porto (FUTURE CITIES PROJECT, 2015b).

Deste modo este laboratório vivo permite o desenvolvimento de investigação em áreas como a sustentabilidade, mobilidade, planeamento urbano e tecnologias de informação e comunicação (FUTURE CITIES PROJECT, 2015a).

Citi-Sense-MOB: Serviços móveis para o observatório do ambiente e saúde dos cidadãos

O objetivo do projeto *CITI-SENSE-MOB* é criar e usar tecnologias inovadoras para monitorizar, partilhar e comunicar continuamente dados ambientais. A utilização de plataformas móveis de monitorização contribuirá para a criação de uma infraestrutura dinâmica para a gestão em tempo real da cidade e do progresso sustentável.

O sistema de monitorização da qualidade do ar é composto por diversos sensores integrados em autocarros e bicicletas. Os dados recolhidos continuamente são transmitidos para um servidor que os combina com dados já existentes de estações de monitorização fixas, modelos, etc. com o intuito de devolver ao utilizador dados com valor acrescentado (alertas personalizados, exposição, etc.). Estes dados são apresentados num *layout* fácil de utilizar e

visualmente informativo recorrendo serviços da *web* e aplicações móveis. O sistema encontra-se a ser testado na cidade de Oslo entre 2014 e 2015 (CITI-SENSE-MOB, 2015).

MACPoll: Metrologia para poluentes químicos no ar

O *MACPoll* é um projeto conjunto de investigação de 3 anos desenvolvido pelo *Joint Research Centre* (JRC). O objetivo geral é melhorar a rastreabilidade e a comparabilidade entre os resultados das medições efetuadas através de técnicas de monitorização da qualidade do ar convencionais e os resultados das medições de microsensores, assim como estabelecer bases metrológicas para microsensores utilizados em aplicações de qualidade do ar (MACPOLL, 2015).

SmartSantander: Investigação e Experiências da Internet do Futuro

A *SmartSantander* propôs um projeto único no mundo no âmbito da investigação experimental a uma escala de cidade para apoiar a utilização de aplicações e serviços típicos de uma *smart city*. O projeto previu a implementação de 20 000 sensores em Belgrado, Guildford, Lübeck e Santander, recorrendo a uma grande variedade de tecnologias. O projeto focou-se na validação e desenvolvimento de aplicações e serviços da *Internet das Coisas (IoT)*. O caso de estudo em Belgrado utilizou veículos de transporte público desta cidade e da cidade de Pancevo para monitorizar um conjunto de parâmetros ambientais (CO, CO₂, NO₂, temperatura e humidade) abrangendo uma área considerável, bem como para fornecer informações adicionais ao utilizador final, como a localização dos autocarros e a hora de chegada prevista às suas paragens (SMARTSANTANDER, 2015).

Air Quality Egg: rede de monitorização liderada pela comunidade

O projeto *Air Quality Egg* não é centrado em qualquer instituto ou universidade, sendo desenvolvido apenas através de um esforço da comunidade, nascida de grupos formados em *Encontros da Internet das Coisas (Internet of Things Meetups)* em Nova Iorque e Amsterdão. O grupo de trabalho do *Air Quality Egg* é constituído por *designers*, técnicos, programadores, arquitetos de *software*, estudantes e artistas. Esta comunidade é aberta e qualquer pessoa pode participar e contribuir facilmente. O principal objetivo da comunidade *Air Quality Egg* é preencher a lacuna espacial que existe atualmente em redes de monitorização da qualidade do ar convencionais, onde os dados oficiais são recolhidos apenas em locais específicos da cidade, nem sempre representando a exposição real da população. O *Air Quality Egg* é um sistema de sensores desenhado de modo a permitir que qualquer pessoa possa recolher os níveis de concentração de NO₂ e CO (recorrendo a sensores MOS) assim como a temperatura e a humidade presentes no ar ambiente. Os sensores são colocados, normalmente em casas e escolas. Os dados recolhidos pelos sensores de baixo custo são enviados em tempo real para o *Pachube*, um serviço de dados aberto à população que guarda e oferece acesso gratuito aos dados (AIR QUALITY EGG, 2015).

CamMobSens: Monitorização Urbana Móvel de Cambridge

A *CamMobSens* é uma iniciativa de monitorização da poluição atmosférica da Universidade de Cambridge e foi parte do projeto *MESSAGE*. O projeto emprega unidades portáteis

transportadas por peões e unidades ligeiramente maiores fixas em postes de iluminação. A *CamMobSens* implementou microsensores com uma elevada cobertura espacial, ao longo de três meses, na maior parte da área de Cambridge, durante a primavera/verão de 2010. O trabalho começou com um projeto financiado pela NERC (*National Environmental Respiratory Center*) com o objetivo de implementar uma versão melhorada destes dispositivos, incorporando um novo sensor de partículas, em aproximadamente 60 localidades nas proximidades do aeroporto de Heathrow (CAMMOBSENS, 2015).

SNAQ-Heathrow: Rede de sensores de qualidade do ar no aeroporto de Heathrow

Após o sucesso do projeto *MESSAGE*, o projeto *SNAQ-Heathrow* implementou uma rede de alta densidade de sensores de qualidade do ar nas proximidades do aeroporto de Heathrow, em Londres. Neste projeto são utilizados sensores de baixo custo de última geração para gases selecionados e partículas, fornecendo um conjunto de dados sem precedentes.

Os objetivos específicos deste projeto contemplam a implementação de uma rede de sensores de qualidade do ar no aeroporto de Heathrow e nas suas proximidades utilizando microsensores de baixo custo, juntamente com GPS e GPRS; o desenvolvimento de ferramentas de *software* novas para calibração da rede, recolha e análise de dados, visualização e interpretação de resultados; a avaliação dos dados da rede de sensores comparativamente aos inventários de emissões e resultados de modelos de dispersão, promovendo melhorias em ambas as metodologias; a atribuição de fontes de emissão para Heathrow, baseada na recolha de dados provenientes da rede de monitorização com microsensores; a criação de um conjunto de dados de NO, NO₂, CO, CO₂, SO₂, O₃, COVs e PM calibrados, de alta resolução espacial e temporal para investigação científica e estudos políticos. (SNAQ, 2015)

EveryAware: reforço da consciência ambiental através de tecnologias de informação sociais

A *EveryAware* é um projeto inserido no FP7 (*7th Framework Programme for Research and Technological Development*) da UE que pretende integrar a monitorização ambiental, o aumento da consciencialização e a mudança de comportamentos através da criação de uma nova plataforma tecnológica, combinando tecnologias de monitorização, aplicações de rede e ferramentas de processamento de dados. No âmbito deste projeto foi desenvolvida uma caixa contendo múltiplos sensores para monitorizar a qualidade do ar. Os dados registados pela caixa de sensores podem ser visualizados na aplicação *AirProbe*, também desenvolvida no projeto. A caixa dos sensores regista a concentração de poluentes no ambiente circundante, assinalando-os com coordenadas GPS, enviando-os posteriormente de forma contínua para a *AirProbe*. A *AirProbe* atua como um elemento intermediário entre os dados recolhidos a partir da caixa de sensores e o servidor que os armazena. A aplicação está disponível para telemóveis Android e destina-se a mostrar informações sobre a qualidade do ar no momento, registar a viagem do utilizador, permitir que o utilizador veja um gráfico em tempo real que mostra a evolução dos poluentes e compartilhar os dados obtidos em redes sociais. Os parâmetros registados são o CN (Carbono Negro), CO, NO₂, O₃, COVs, temperatura e humidade (EVERYAWARE, 2015a; EVERYAWARE, 2015b).

Muitos dos sensores atualmente em operação, foram calibrados com métodos analíticos padrão e a sua precisão pode variar numa gama de $\pm 10\%$ para a maioria dos poluentes atmosféricos (SNYDER *et al.*, 2013).

Alguns estudos apontaram para resultados promissores no que diz respeito ao desempenho de microsensores de CO, NO e NO₂, facultando níveis de sensibilidade a rácios de mistura na ordem dos ppb com pouco ruído associado e linearidade de resposta elevada (MEAD *et al.*, 2013). No entanto, a fiabilidade dos microsensores a longo prazo e a aplicação para propósitos de regulamentação ainda permanecem incertos, existindo uma necessidade de avaliação científica (KUMAR *et al.*, 2015).

Capítulo III. Campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro

3.1. Breve caracterização da Ação COST TD1105

A Ação COST TD1105 – *EuNetAir* trata-se de uma Ação de Cooperação relativa ao estudo e desenvolvimento de Novas Tecnologias de Sensores para Controlo da Poluição do Ar e da Sustentabilidade Ambiental. É uma rede de trabalho em funcionamento durante o período 2012-2016, aprovada no contexto da Cooperação Europeia em Ciência e Tecnologia (COST). Esta rede internacional é coordenada pela Agência Nacional de Itália para a Energia Atómica (ENEA), e inclui mais de 80 instituições de 28 países COST e de 7 países parceiros internacionais, pretendendo-se, deste modo, criar massa crítica em questões ambientais, tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

O principal objetivo desta Ação é desenvolver novas tecnologias de sensores para controlo da qualidade do ar numa escala integrada e multidisciplinar através de uma investigação coordenada em nano-materiais, sistemas de sensores, modelação da qualidade do ar e métodos de referência de monitorização para apoiar a sustentabilidade ambiental.

No âmbito da Ação COST TD1105 – *EuNetAir* foi organizado o primeiro exercício conjunto de intercomparação de sensores de baixo custo e equipamentos de referência para a monitorização da qualidade do ar, baseando-se na análise e avaliação de gases e matéria particulada presentes no ambiente. A intercomparação foi realizada através de uma campanha experimental de monitorização da qualidade do ar urbano que teve lugar em Aveiro de 13 a 27 de outubro, recorrendo a métodos de referência e a microsensores. Este exercício conjunto foi organizado pelo IDAD – Instituto do Ambiente e Desenvolvimento e contou com a participação de 14 equipas de diferentes países europeus oriundas de universidades, institutos e empresas.

O exercício conjunto de intercomparação da qualidade do ar teve como objetivos a avaliação do desempenho dos microsensores em comparação com os métodos de referência, o estudo e avaliação dos protocolos e métodos dedicados a sensores de baixo custo para o controlo da qualidade do ar com definições de diretrizes para normas, assim como o desenvolvimento de diretrizes para a comparação entre microsensores e métodos de referência.

No âmbito da campanha experimental foi colocado um Laboratório Móvel de Qualidade do Ar num local de tráfego urbano, no centro da cidade de Aveiro, para realizar medições contínuas recorrendo a analisadores de referência das seguintes variáveis: CO, NO_x, NO, NO₂, O₃, SO₂, H₂S, BTEX, PM10, PM2,5, temperatura, humidade relativa, velocidade e direção do vento, radiação solar e precipitação.

As 14 equipas participantes instalaram os seus microsensores paralelamente com os equipamentos de referência de qualidade do ar do LabQAr do IDAD (Figura 5). As variáveis amostradas por estas equipas foram o CH₄, CO, CO₂, COV, H₂, H₂S, NO, NO₂, O₃, SO₂, PM10,

PM_{2,5}, PM₁, temperatura, humidade relativa, velocidade e direção do vento e pressão atmosférica (EUNETAIR, 2014).



Figura 5 - Microsensores instalados paralelamente com os equipamentos de referência de qualidade do ar do LabQAr do IDAD.

3.2. Caracterização da área do caso de estudo

A campanha de monitorização da qualidade do ar inserida no âmbito da Ação COST TD1105 ocorreu no centro da cidade de Aveiro.

De acordo com a Figura 6, o município de Aveiro situa-se na Região Centro de Portugal Continental, à latitude de 40°38' N e à longitude de 8°39' W, contando com cerca de 78 450 habitantes, que corresponde a 0,7% da população total do país. É composto por 13 freguesias, apresenta uma área total de aproximadamente 200 km² e uma densidade populacional média de 390 habitantes por km² (INE, 2012).



Figura 6 – Município e freguesias de Aveiro.

A cidade de Aveiro é a capital do distrito de Aveiro, sendo de média dimensão e ocupando, no total, uma área de cerca de 7,6 km². Topograficamente apresenta uma configuração irregular,

sendo atravessada por um canal da Ria de Aveiro que separa a zona “baixa”, com cotas de 2 m nas proximidades dos canais que entram na cidade, da zona “alta”, com cotas máximas de 18 m nas imediações da estação de Aveiro e dos comboios amarelos (IGE, 2001). Na cidade propriamente dita encontra-se a freguesia de Glória e Vera Cruz, contando com um total de 18 756 habitantes (INE, 2012).

Na região de Aveiro verificam-se características próprias no clima devido não só à proximidade do oceano mas também à presença da ria, particularmente no que se refere à amplitude da variação diária da temperatura do ar, à ocorrência de nevoeiros e ao regime de ventos.

Aveiro apresenta um clima temperado, com temperatura média anual de 15°C, com amplitudes de variação diária compreendidos entre os 5°C e os 10°C em todos os meses do ano. Esta região apresenta ainda um elevado número de horas de insolação. As médias anuais de humidade relativa do ar encontram-se compreendidas entre os 79% e 88%. A precipitação média anual é de 944 mm e ocorre principalmente durante o período de inverno, embora os meses estivais também não sejam secos. Verifica-se, durante todo o ano, uma predominância de ventos do quadrante Noroeste e Norte, sendo que no inverno se observa um regime de ventos mais variável (VALÉRIO, 2010; IPMA, 2015b).

Pela sua importância urbana e industrial e pelas suas características climáticas, a região de Aveiro está sujeita a emissões atmosféricas elevadas, tornando a monitorização da qualidade do ar desta região um processo fundamental.

Na campanha de monitorização da qualidade do ar da Ação COST TD1105, a estação móvel com o equipamento convencional e os microsensores, instalados a aproximadamente 5m do solo, encontrava-se localizada na Avenida Santa Joana, perto da Sé Catedral de Aveiro (Figura 7).



Figura 7 – Localização da estação móvel e dos microsensores para monitorização da qualidade do ar.

Neste ponto da cidade, a circulação automóvel é a principal fonte de emissão de poluentes para a atmosfera, estando ainda rodeado de zonas edificadas. Sabe-se ainda que Aveiro sofre influência das emissões da zona industrial que se localiza a aproximadamente 10 km do centro da cidade e ainda das emissões associadas ao tráfego automóvel da auto-estrada A1 e da estrada IP5.

3.3. Monitorização da qualidade do ar com métodos de referência

Na campanha experimental de monitorização da qualidade do ar foram utilizados analisadores de referência para a medição em contínuo da concentração atmosférica de vários poluentes (Figura 8) e sensores específicos para a medição dos vários parâmetros meteorológicos.



Figura 8 – Analisadores de poluentes presentes no interior do LabQAr.

Na Tabela 5, são apresentados os poluentes atmosféricos medidos, equipamentos utilizados e respetivos métodos e gama de medição.

Tabela 5 - Poluentes atmosféricos medidos, equipamentos, método de medição e gama de medição do LabQAr.

Poluente	Equipamento	Método de medição	Gama de medição
Dióxido de enxofre (SO_2) (*)	Environnement AF21M	Fluorescência de ultravioleta (EN 14212)	0-10 ppm
Dióxido de azoto/Óxidos de azoto (NO_x) (*)	Environnement AC31M	Quimiluminescência (EN 14211)	NO: 0-1200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 0-962 ppb NO ₂ : 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 0-261 ppb
Monóxido de Carbono (CO) (*)	Environnement CO11M	Fotometria de infravermelhos (EN 14626)	0-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 0-86 ppm
Ozono (O_3) (*)	Environnement O341M	Fotometria de ultravioleta (EN14625)	0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 0-250 ppb
Benzeno (C_6H_6) (*)	Environnement VOC71M	Cromatografia gasosa (EN 14662)	0-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 0-15 ppb
PM10	Environnement MP101M	Método de absorção por radiação beta (ISO 10473 equivalent method)	0-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM2,5	Verewa F701		

(*) Os ensaios assinalados com (*) não se encontravam no âmbito da Acreditação do Laboratório do IDAD, até à data da campanha.

Para além dos poluentes atmosféricos, o LabQAr está equipado com uma torre meteorológica (Vaisala WTX520) contendo sensores específicos que monitorizam em contínuo a velocidade e direção do vento, temperatura média do ar, humidade relativa, pressão atmosférica, radiação global e precipitação, a uma altura aproximada de 5 metros do nível do solo. Os valores são adquiridos instantaneamente num *datalogger* que armazenam as médias de 15 minutos.

3.4. Monitorização da qualidade do ar com sensores de baixo custo

No total das 14 equipas participantes com sensores de baixo custo, contou-se com 131 microsensores de monitorização de diversos parâmetros recorrendo a diferentes princípios de medição. No entanto, uma vez que até ao momento nem todos os dados obtidos durante a campanha se encontravam disponíveis, serão apenas estudados os resultados obtidos pelos sensores de baixo custo de 7 equipas. É de referir que a maioria dos microsensores utilizados na campanha experimental são sensores comercializados.

A análise de resultados centra-se unicamente nos parâmetros que são possíveis de comparar com um método de referência.

Na Tabela 6, são apresentados os poluentes atmosféricos medidos, equipamentos utilizados e respetiva tipologia de sensores a serem analisados.

Tabela 6 - Poluentes atmosféricos medidos, tipologia e gama de medição dos microsensores.

Equipa	Parâmetro	Quantidade de sensores	Tipologia de sensor	Gama de medição
1	NO ₂	1	Eletroquímico	0-50 ppm
	PM10	2	OPC	0~28 000 partículas/litro
	PM2,5	2	OPC	0~28 000 partículas/litro
2	CO	1	MOS	0-50 ppm
	NO ₂	1	MOS	0-200 ppb
	O ₃	1	MOS	0-200 ppb
	T	1	N.D. (*)	N.D. (*)
	HR	1	N.D. (*)	N.D. (*)
3	CO	1	Eletroquímico	0-5000 ppb
	NO	1	Eletroquímico	0-2000 ppb
	NO ₂	1	Eletroquímico	0-200 ppb
	O ₃	1	Eletroquímico	0-200 ppb
4	CO	1	Eletroquímico	0-500 000 ppb
	NO	1	Eletroquímico	0 – 20 000 ppb
	NO ₂	1	Eletroquímico	0 – 20 000 ppb
	O ₃	1	Eletroquímico	0 – 5 000 ppb
	PM10	2	OPC	0~30 000 partículas/litro
	PM2,5	2	OPC	0~30 000 partículas/litro
	T	2	N.D. (*)	-30 °C – 200 °C
5	HR	2	N.D. (*)	0 – 100%
	NO ₂	1	MOS	0,05-5 ppm
	O ₃	1	MOS	10-1000 ppb
	T	1	Termíster	-40°C a +125°C
6	HR	1	N.D. (*)	0-100%
	CO	2	MOS	1 – 1000 ppm
	O ₃	1	MOS	10 – 1000 ppb
	NO ₂	1	MOS	0,05 – 10 ppm

(*) Onde, N.D. significa informação Não Disponibilizada.

A análise de resultados comprehende um total de 34 sensores, dos quais 26 detetam poluentes atmosféricos e 8 monitorizam parâmetros meteorológicos. A Figura 9 apresenta um esquema com a quantidade e tipologias de sensores utilizados para cada parâmetro medido.

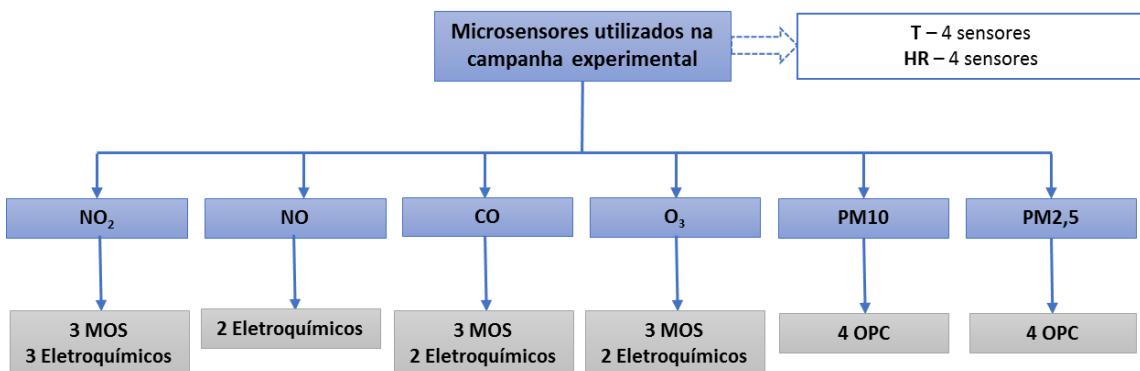


Figura 9 – Distribuição dos microsensores utilizados por tipologia e por parâmetros.

Para os sensores de baixo custo a aquisição de dados é realizada com um intervalo de tempo inferior ao dos métodos de referência. Estes podem ser adquiridos instantaneamente em *dataloggeres* ou cartões de memória que armazenam as médias de 1 segundo, 1, 5 ou 15 minutos, conforme o microsensor utilizado e a necessidade do utilizador.

Assim, com a diversidade de sensores existente, além de ser possível realizar a comparação entre microsensores e métodos de referência, é ainda possível comparar entre si os diferentes tipos de sensores, que monitorizam o mesmo poluente.

3.5. Resultados obtidos pelos métodos de referência

3.5.1. Critérios de tratamento e avaliação dos resultados

Depois de realizada a campanha de monitorização de qualidade do ar, procedeu-se à validação e agregação dos dados, atendendo aos critérios definidos no Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro.

O registo das medições é colocado no limite superior do intervalo de integração considerado. Por exemplo, o valor médio horário referenciado para as 13h00 é relativo à média das concentrações observadas entre as 12h00 e as 13h00.

Para as amostras de PM10 que revelaram concentrações inferiores ao Limite de Detecção ($LD=14,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), foi-lhes atribuído um valor de concentração correspondente a metade do respetivo LD. A EPA defende que se considere $LD/2$ para as concentrações não detetadas e que os dados sejam analisados como se todos os teores fossem quantificáveis com igual precisão (GIBBONS e COLEMAN, 2001), tendo esta abordagem sido adotada no cálculo das médias diárias da concentração de PM10. Para este parâmetro é igualmente apresentada a incerteza expandida associada ao ensaio, resultante da multiplicação da incerteza combinada por um fator de expansão $K=2$, que representa, para uma distribuição normal, uma probabilidade de

cerca de 95%. Para valores próximos ou inferiores ao limite de deteção a incerteza associada ao resultado não é apresentada.

Os principais parâmetros estatísticos para os vários poluentes alvo de monitorização, são apresentados, em forma tabelar, sendo efetuada a sua comparação com os valores legislados do DL n.º 102/2010, de 23 de setembro.

Refira-se que a utilização dos valores da legislação é meramente indicativa de valores de referência, visto que as medições realizadas na campanha são relativas a amostragens de cerca de duas semanas enquanto a legislação pressupõe, para as medições indicativas, um período mínimo de amostragem de 14% do ano.

3.5.2. Apresentação e discussão dos resultados

Uma vez que o local de monitorização não obedece aos critérios de localização em macroescala para proteção da vegetação e dos ecossistemas, mencionados no ponto B-2, do Anexo IV do DL n.º 102/2010, de 23 de setembro, na análise efetuada não se consideram os níveis críticos para proteção da vegetação para o NO_x e o SO₂.

Parâmetros meteorológicos:

Nas Figuras 10, 11 e 12, encontram-se representados graficamente os valores dos vários parâmetros meteorológicos obtidos (temperatura média e humidade relativa, radiação global e precipitação, direção e velocidade do vento), no local de monitorização, no período de 13 a 27 de outubro de 2014.

Temperatura média e humidade relativa:

Na Tabela 7, encontra-se um resumo dos resultados obtidos durante os períodos de medição.

Tabela 7 - Resumo da monitorização em contínuo da temperatura e humidade relativa.

Período medição	Parâmetro	Temperatura (°C)	Humidade relativa (%)
13 a 27 out 2014	Média	20	72
	Máximo horário	30	90
	Mínimo horário	12	39

Assim, e de acordo com a representação dos dados representados na Figura 10, os valores de temperatura média oscilaram entre os 12 e 30°C, enquanto os teores de humidade apresentaram um máximo de 90%.

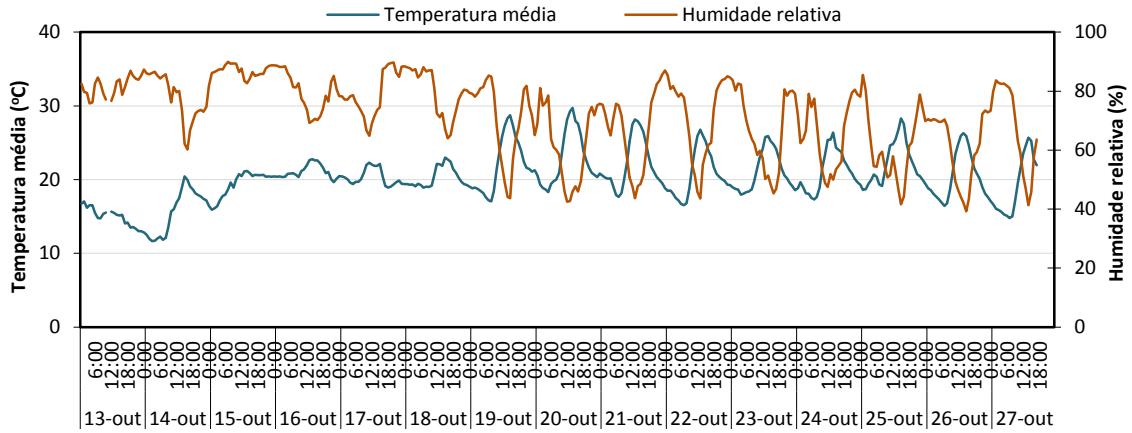


Figura 10 - Distribuição temporal das médias horárias da temperatura média e humidade relativa.

Radiação global e precipitação:

Através da Figura 11 é possível verificar que os dias se apresentaram com alguma nebulosidade, especialmente na primeira semana de campanha, tendo sido registada precipitação no decorrer da monitorização, nesse mesmo período, principalmente nos dias 13, 15 e 16 de outubro de 2014.

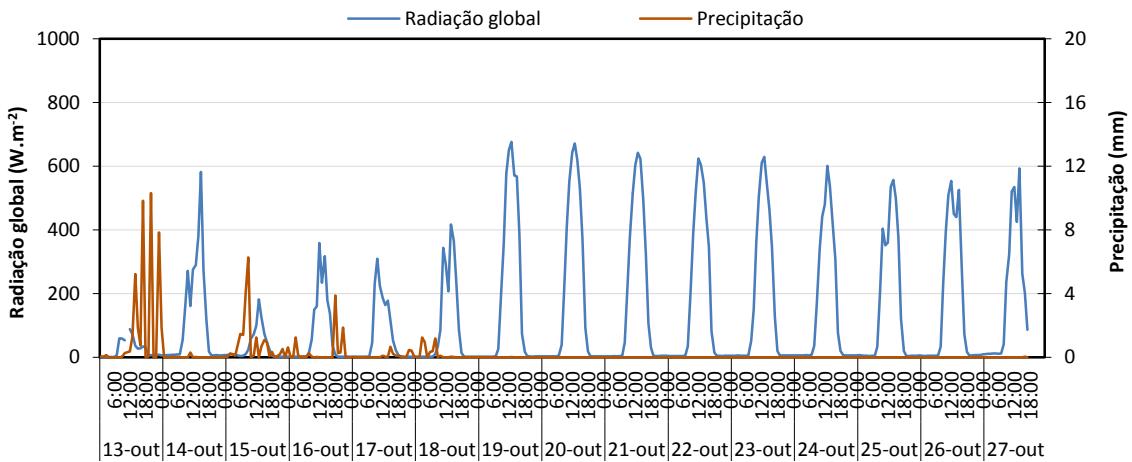


Figura 11 - Distribuição temporal das médias horárias da radiação global e precipitação.

Direção e velocidade do vento:

Na primeira semana de campanha, mais precisamente de dia 13 até 19 de outubro, a direção do vento apresentou uma forte predominância do quadrante sudoeste, com ventos de intensidade fraca a moderada, tendo atingido um máximo de $5,6 \text{ m.s}^{-1}$ no dia 16 de outubro.

Por outro lado, na segunda semana de campanha, nomeadamente a partir de dia 19 de outubro, a direção do vento apresentou maior predominância do quadrante és-nordeste, com ventos de intensidade muito fraca.

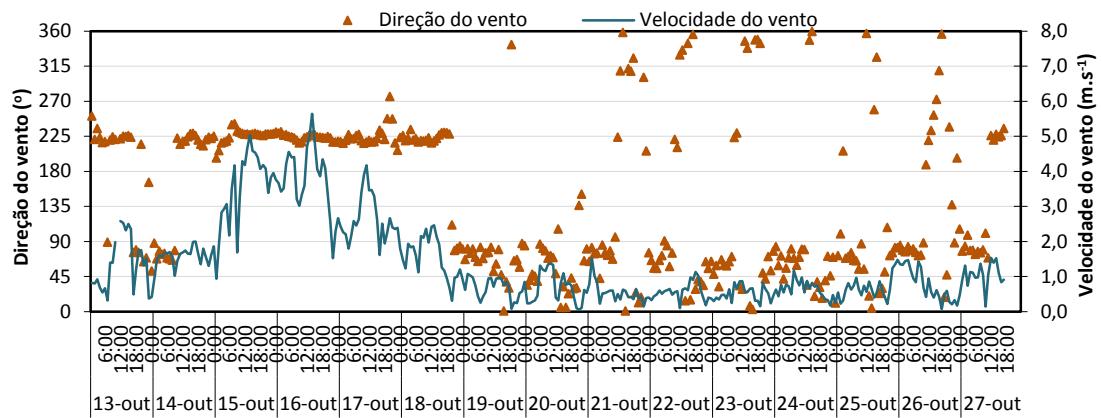


Figura 12 - Distribuição temporal das médias horárias da direção e velocidade do vento.

Rosa de Ventos

A partir dos dados meteorológicos obtidos, e utilizando o software WRPlot View – Freeware, construiu-se a rosa de ventos constante na Figura 13.

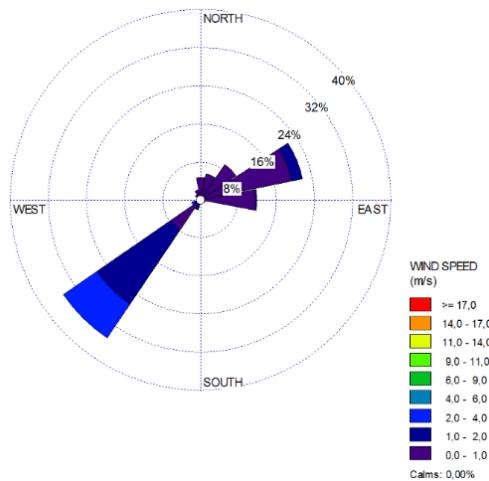


Figura 13 - Rosa de ventos para o período de 13 a 27 de outubro de 2014.

Analizando a figura anterior, verifica-se uma predominância de ventos do setor sudoeste, seguida do setor és-nordeste, confirmando assim a análise anterior. O vento apresentou uma intensidade média de $1,4 \text{ m.s}^{-1}$.

Poluentes atmosféricos:

Dióxido de enxofre:

Na Tabela 8 encontram-se os resultados obtidos durante o período de medição, sendo apresentados os parâmetros estatísticos para o SO_2 mencionados na legislação em vigor.

Tabela 8 – Média, máximo horário e máximo diário obtidos da monitorização em contínuo de SO_2 .

Período medição	Média ($\mu\text{g/m}^3$)	Máximo horário ($\mu\text{g/m}^3$)	Máximo diário ($\mu\text{g/m}^3$)
13 a 27 out 2014	4,7	11,2	6,3

Na Figura 14 é possível observar a variação horária de concentração do dióxido de enxofre durante o período da campanha.

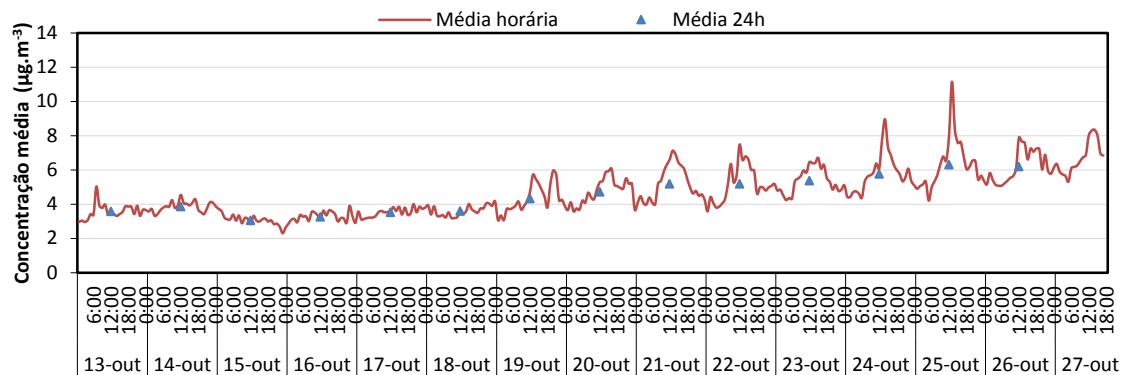


Figura 14 – Distribuição temporal das médias horárias e diárias para o SO₂.

Comparativamente com os valores limites horário e diário definidos no DL n.º 102/2010, de 350 e 125 μg·m⁻³, respetivamente, verifica-se que as várias concentrações medidas estão significativamente abaixo destes valores.

Óxidos de Azoto:

Na Tabela 9, encontram-se os resultados obtidos para o NO₂ durante o período de monitorização, sendo apresentados os parâmetros estatísticos mencionados na legislação em vigor.

Tabela 9 - Média, máximo horário e máximo diário obtidos da monitorização em contínuo de NO₂.

Período medição	Média (μg/m ³)	Máximo horário (μg/m ³)	Máximo diário (μg/m ³)
13 a 27 out 2014	30	96	48

Na Figura 15, encontra-se representada a variação horária da concentração de óxidos de azoto detetada durante o período da campanha.

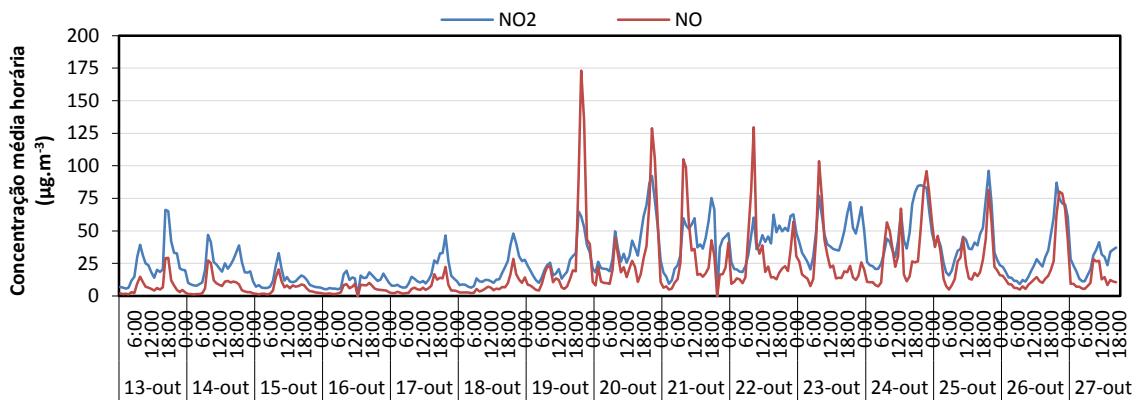


Figura 15 - Distribuição temporal das médias horárias para o NO₂ e NO.

O valor limite horário de 200 μg·m⁻³ atualmente em vigor para o NO₂ não foi, por nenhuma vez, ultrapassado nas medições efetuadas pelo equipamento de referência. O valor médio de NO₂ determinado para toda a campanha foi de 30 μg·m⁻³, sendo inferior ao respetivo valor limite.

Monóxido de carbono:

Na Tabela 10, encontram-se os resultados obtidos para o monóxido de carbono durante o período de monitorização, para o equipamento de referência utilizado, sendo apresentados os parâmetros estatísticos mencionados na legislação em vigor.

Tabela 10 - Média, máximo horário, octo-horário e diário obtidos da monitorização em contínuo de CO.

Período medição	Média (mg/m ³)	Máximo horário (mg/m ³)	Máximo octo-horário (mg/m ³)	Máximo diário (mg/m ³)
13 a 27 out 2014	0,38	1,58	0,85	0,51

Na Figura 16, encontram-se representadas as variações horárias e octo-horárias de concentração de CO observadas durante o período da campanha experimental.

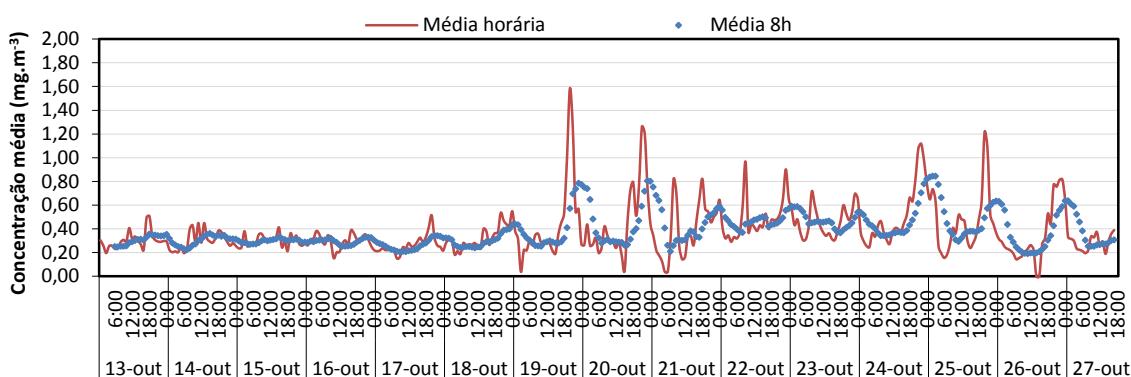


Figura 16 - Distribuição temporal das médias horárias e de 8 horas para o CO.

Durante o período de amostragens, não foram registadas ultrapassagens ao valor limite legislado de 10 mg.m⁻³. Observa-se, que o valor máximo diário das médias de 8 horas, de 0,85 mg.m⁻³, registado a 25 de outubro, é cerca de 12 vezes inferior ao respetivo valor limite.

Verifica-se a ocorrência de um aumento das concentrações de CO nas horas com maior intensidade de tráfego dos dias amostrados, nomeadamente de manhã cedo, no período de almoço e ainda ao final do dia, sendo, no entanto, estes valores considerados baixos.

Ozono:

Na Tabela 11, apresentam-se os resultados obtidos para o O₃ durante o período de monitorização, sendo apresentados os parâmetros estatísticos mencionados na legislação em vigor.

Tabela 11 - Média, máximo horário, octo-horário e diário obtidos da monitorização em contínuo de O₃.

Período medição	Média (µg/m ³)	Máximo horário (µg/m ³)	Máximo octo-horário (µg/m ³)	Máximo diário (µg/m ³)
13 a 27 out 2014	35	88	69	49

Na Figura 17, encontram-se representadas as médias horárias e octo-horárias de concentração de O₃ medidas durante o período de monitorização.

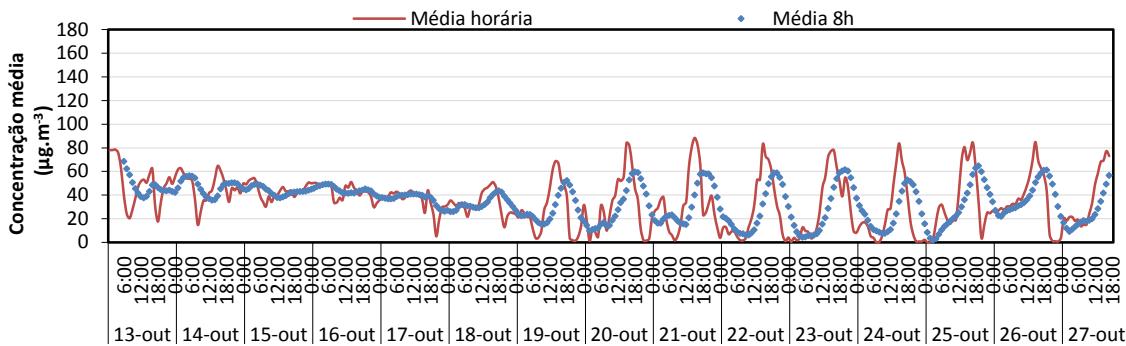


Figura 17 - Distribuição temporal das médias horária e de 8h para o O_3 .

Comparando os resultados apresentados com os valores legislados para o O_3 , verifica-se que o limiar de informação à população ($180 \mu\text{g.m}^{-3}$), assim como o valor alvo para proteção da saúde humana ($120 \mu\text{g.m}^{-3}$), nunca foram ultrapassados. Durante o período de medição foi registada uma concentração média de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ pelo equipamento instalado no LabQAr.

Benzeno:

A média de benzeno obtida durante o período de campanha foi de $1,6 \mu\text{g.m}^{-3}$, sendo que na legislação em vigor este é o único parâmetro mencionado para o poluente em análise.

Além disso, na Figura 18 é possível observar a variação de concentração média horária do benzeno durante o período da campanha.

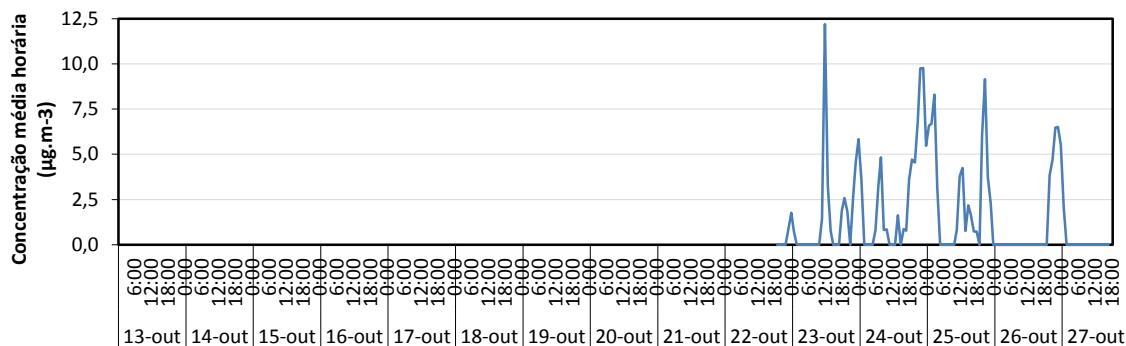


Figura 18 - Distribuição temporal das médias horárias para o benzeno.

Deve notar-se que o benzeno foi um composto que começou a ser monitorizado apenas na segunda semana da campanha, a partir do dia 22 de outubro. Tal facto deveu-se à realização de procedimentos de manutenção do equipamento durante a primeira semana da campanha.

O valor médio obtido para o benzeno durante o período de amostragem foi inferior ao valor limite anual definido para este poluente para proteção da saúde humana. No entanto deve referir-se que durante o período de medição, podem observar-se três períodos de concentrações mais elevadas, nos dias 23, 24 e 25 de outubro de 2014, o que poderá estar associado à ocorrência de condições menos favoráveis à dispersão de poluentes e ao aumento de emissão de fontes na proximidade do local de amostragem. A concentração mais elevada determinada para o benzeno ocorreu no dia 23 de outubro de 2014, com um valor de $12,2 \mu\text{g.m}^{-3}$, valor que é superior ao valor legislado.

Sabe-se ainda que a concentração média de benzeno no ar ambiente em áreas urbanas, normalmente, encontra-se entre 5 – 20 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (WHO, 2000).

Partículas em suspensão:

Na Tabela 12, encontram-se os resultados estatísticos obtidos para as partículas em suspensão (PM10 e PM2,5) durante o período de monitorização.

Tabela 12 – Média e máximo diário obtidos da monitorização em contínuo de partículas em suspensão.

Parâmetro	Período medição	Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Máximo diário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PM10	13 a 27 out 2014	38	66
PM2.5		19	32

A Figura 19 apresenta as concentrações de partículas PM10 monitorizadas. De acordo com a publicação de Gibbons e Coleman (2001), tal como mencionado anteriormente, os resultados inferiores ao limite de deteção ($\text{LD}=14,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), foram contabilizados com um valor de metade do LD.

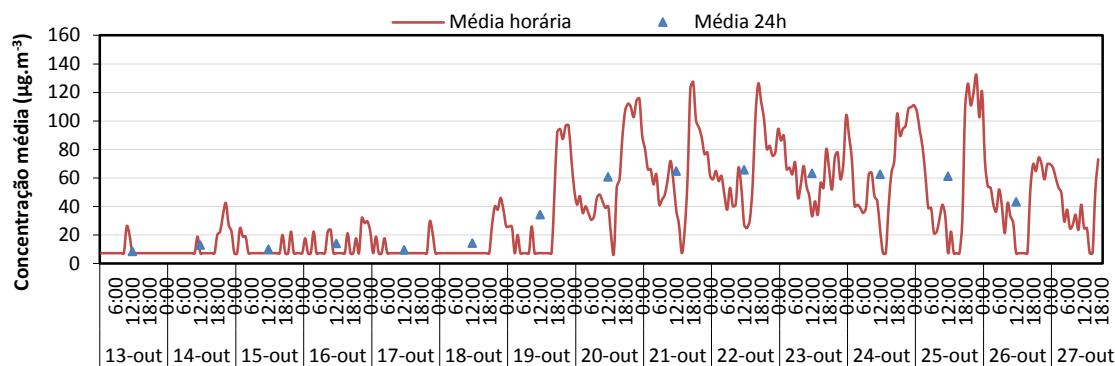


Figura 19 - Distribuição temporal das médias horária e diária para PM10.

O valor limite diário para proteção da saúde humana, de $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (valor a não exceder mais de 35 vezes em cada ano civil), foi ultrapassado em seis dos catorze valores médios diários determinados para o período de monitorização. As ultrapassagens ao VL ocorreram nos dias 20, 21, 22, 23, 24 e 25 de outubro de 2014. Por sua vez, verifica-se que o valor médio de PM10 para o período de amostragem, de $38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, é inferior ao valor limite anual definido na legislação ($40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

As emissões associadas ao tráfego automóvel e as condições meteorológicas observadas terão sido preponderantes para os níveis de partículas em suspensão registados. Além disso, deve referir-se ainda, a ocorrência simultânea de eventos naturais com transporte de partículas provenientes do norte de África, no período de 18 a 31 de outubro, situação que terá igualmente influência nas excedências identificadas (QUALAR, 2015).

A Figura 20 apresenta as concentrações de partículas PM2,5 monitorizadas.

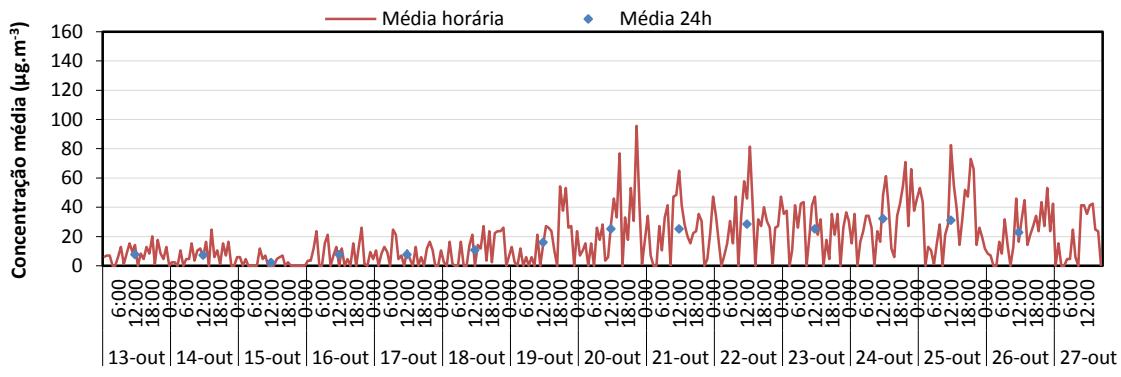


Figura 20 - Distribuição temporal das médias horárias e diárias para PM_{2,5}.

O valor médio de PM_{2,5} para o período de amostragem, de 19 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, é inferior ao valor limite anual definido na legislação (25 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). No entanto, durante o período de medição, observam-se concentrações obtidas através das médias diárias que ultrapassam o VL, nomeadamente de dia 20 a 25 de outubro de 2014, sendo que no dia 24 se verifica um pico de 32 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. As concentrações observadas para este poluente são associadas aos mesmos fatores que influenciam as concentrações de PM10.

3.5.3. Avaliação da qualidade do ar

Os valores de concentração obtidos são ainda avaliados face ao Índice de Qualidade do Ar (IQAr) definido pela Agência Portuguesa do Ambiente, pretendendo dar uma avaliação qualitativa da Qualidade do Ar (de **Mau** a **Muito Bom**).

O IQAr de uma determinada área resulta da comparação da média aritmética, calculada para cada um dos poluentes medidos em todas as estações da rede dessa área, com gamas de concentrações associadas a uma escala de cores. Os poluentes com as concentrações mais elevadas são os responsáveis pelo índice de qualidade do ar (QUALAR, 2015).

Segundo a QualAr (2015), o índice de qualidade do ar é uma ferramenta que permite:

- uma classificação simples e comprehensível do estado da qualidade do ar. Este índice foi desenvolvido para poder traduzir a qualidade do ar, especialmente das aglomerações existentes no país, mas também de algumas áreas industriais e cidades;
- um fácil acesso do público à informação sobre qualidade do ar, através da consulta direta ou através dos órgãos de Comunicação Social;
- dar resposta às obrigações legais.

Diariamente, este índice é disponibilizado pela Agência Portuguesa do Ambiente, com base em informação recolhida pelas CCDRs a partir de valores de concentração de médias horárias de dióxido de azoto, dióxido de enxofre e ozono, de médias de 8 horas consecutivas de monóxido de carbono e de médias diárias de PM10 (QUALAR, 2015).

Como referido inicialmente, o IQAr varia de Muito Bom a Mau para cada poluente de acordo com uma matriz de classificação, que define as classes de concentração, tal como se apresenta na Tabela 13.

Tabela 13 - Classificação do Índice de Qualidade do Ar (adaptado de QualAr, 2015).

Poluente em causa / Classificação	CO ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)		NO_2 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		O_3 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		PM10 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		SO_2 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	
	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx	Min	Máx
1 - Mau	10	----	400	----	240	----	120	----	500	----
2 - Fraco	8,5	9,9	200	399	180	239	50	119	350	499
3 - Médio	7	8,4	140	199	120	179	35	49	210	349
4 - Bom	5	6,9	100	139	60	119	20	34	140	209
5 - Muito Bom	0	4,9	0	99	0	59	0	19	0	139

Independentemente de quaisquer fatores de sinergia entre diferentes poluentes, o grau de degradação da qualidade do ar estará mais dependente da pior classificação verificada entre os diferentes poluentes considerados, pelo que o IQAr será definido a partir do poluente que apresentar pior classificação (ex: valores médios registados numa dada área: SO_2 –35 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Muito Bom), NO_2 –180 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Médio); CO–6 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Bom), PM10–15 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Muito Bom) e O_3 –365 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Mau) o IQAr será mau, devido às concentrações observadas para o ozono) (QUALAR, 2015).

Assim, tendo por base os valores médios obtidos no âmbito da campanha de monitorização da qualidade do ar inserida na Ação COST TD1105, foram calculados os índices de qualidade do ar para cada dia (no caso dos dias completos), sendo estes apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Índices de qualidade do ar calculados para cada dia completo de monitorização da qualidade do ar no local da campanha.

Dia	CO ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	NO_2 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	O_3 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	PM10 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	SO_2 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	Classificação Global
	Máx.dia, 8h	Máx.dia, 1h	Máx.dia, 1h	Média, 24h	Máx.dia, 1h	
13-10-2014	0,36	66	78	9	5,0	4 – Bom
14-10-2014	0,36	47	65	13	4,5	4 – Bom
15-10-2014	0,33	33	54	10	3,7	5 – Muito Bom
16-10-2014	0,33	19	51	14	3,9	5 – Muito Bom
17-10-2014	0,34	47	44	10	4,0	5 – Muito Bom
18-10-2014	0,44	48	51	14	4,2	5 – Muito Bom
19-10-2014	0,79	65	69	34	6,0	4 – Bom
20-10-2014	0,81	92	84	61	6,1	2 – Fraco
21-10-2014	0,75	75	88	65	7,1	2 – Fraco
22-10-2014	0,57	63	83	66	7,5	2 – Fraco
23-10-2014	0,59	77	78	63	6,7	2 – Fraco
24-10-2014	0,82	85	84	63	9,0	2 – Fraco
25-10-2014	0,85	96	84	61	11,2	2 – Fraco
26-10-2014	0,64	87	85	43	7,9	3 – Médio

Através dos resultados obtidos conclui-se que as PM10 foram o único poluente responsável pelas classificações de qualidade do ar fraca e média nos dias de monitorização, estando as suas concentrações elevadas associadas não só ao tráfego automóvel, mas também à presença de partículas provenientes do deserto do Saara no período em questão, como mencionado anteriormente.

Refere-se ainda que o índice global de qualidade do ar para cada dia, no período e local de monitorização, coincidiu com o índice de qualidade do ar apresentado pela APA no *site* da QualAr, para a região de Aveiro nos dias correspondentes.

3.6. Resultados obtidos pelos microsensores

No que diz respeito à monitorização da qualidade do ar, os novos desenvolvimentos tecnológicos são acompanhados de alguns desafios técnicos. Os desafios mais significativos referem-se à qualidade dos dados de poluição do ar medidos, tendo como pontos fulcrais a precisão, sensibilidade, estabilidade e longevidade de operação dos microsensores. Assim, a maioria dos sensores de gases e de matéria particulada necessita de uma avaliação independente sob uma variedade de condições ambientais (WHITE *et al.*, 2012).

3.6.1. Critérios de tratamento e avaliação dos resultados

Depois de realizada a campanha de monitorização da qualidade do ar e uma vez que, para medições efetuadas através de microsensores com tempos de aquisição de dados inferiores a 15 minutos, não estão definidos critérios no Decreto-Lei n.º 102/2010, procedeu-se à validação e agregação dos dados, atendendo às diferentes características de aquisição de dados dos vários equipamentos utilizados.

O registo das medições realizadas através de microsensores é colocado no limite superior do intervalo de integração considerado, tal como as medições efetuadas com os métodos de referência.

Os resultados obtidos pelos diferentes microsensores em estudo são objeto de uma transformação das unidades de medida e posteriormente são alvo de uma análise estatística.

3.6.2. Pré-processamento dos resultados

Nenhum dos microsensores em análise apresenta como *output* resultados em unidades de concentração. Para tal, é necessário recorrer às funções do Microsoft Excel para realizar um pré-processamento dos resultados em bruto, no qual se procede à conversão de unidades.

Para o caso dos sensores que detetam compostos gasosos, as unidades obtidas são representadas em mV (tensão elétrica) ou Ohm (resistência elétrica). Por outro lado, no caso dos sensores de deteção de matéria particulada os resultados em bruto são fornecidos em contagem de partículas por volume de ar amostrado. Assim, os resultados obtidos pelos microsensores necessitam de ser convertidos para unidades de concentração de modo a poder realizar-se uma avaliação dos resultados, comparando-os com os resultados obtidos pelos equipamentos a operar com métodos de referência e com a legislação existente em matéria de qualidade do ar.

O IDAD foi responsável pela conversão de unidades de apenas uma das seis equipas com microsensores em análise, a equipa 6. As restantes cinco equipas foram responsáveis por efetuar o próprio pré-processamento dos resultados, fornecendo ao IDAD os dados já convertidos em unidades de concentração.

A conversão de unidades da equipa 6 realizou-se através da criação de uma curva de calibração, que relaciona as respostas do microsensor com o instrumento de referência (EPA, 2014).

Numa primeira fase, procedeu-se à conversão de unidades dos dados em bruto apresentados sob a forma de tensão elétrica (U) em mV, para resistência elétrica (Rs) em Ohm. Esta conversão realizou-se tendo em consideração a *Equação 1*, facultada pelo fabricante dos microsensores.

$$Rs \text{ [Ohms]} = \text{fator de conversão} \times U \text{ [mV]} \quad \text{Equação 1}$$

A equação apresentada é utilizada recorrendo a diferentes fatores de conversão consoante o microsensor utilizado e o poluente medido. No caso da equipa em análise os fatores de conversão fornecidos apresentam valores de 200 para o O_3 e NO_2 e de 800 para o CO.

Numa segunda fase utilizaram-se as *Equações 2* e *3*, também sugeridas pelo fabricante, com o intuito de converter a resistência elétrica do sensor em concentração.

$$Rs(T) = Rs \times e^{(kT_1 \times (T - 25^\circ C))} \quad \text{Equação 2}$$

$$C_{poluente} = X_0 \times Rs(T)^3 + X_1 \times Rs(T)^2 + X_2 \times Rs(T) + X_3 \quad \text{Equação 3}$$

Onde a Rs , a resistência do semicondutor em Ohms, calculada através da *Equação 1*, é normalizada a $25^\circ C$ utilizando a *Equação 2*, na qual T é a temperatura do ar ambiente em $^\circ C$ e k é o coeficiente de correção da temperatura (correspondendo geralmente a 0,05, de acordo com Gerboles *et al.*, (2011)). Na *Equação 3* $C_{poluente}$ representa a concentração do poluente em unidades de concentração conforme o desejado (ppm, ppb, etc.) e, X_0, X_1, X_2 e X_3 são parâmetros específicos para cada microsensor, determinados recorrendo à função *INDEX LINEST* de Excel, conforme os dados de $Rs(T)$ obtidos e a concentração de referência no mesmo período. No entanto, deve notar-se que se os sensores tivessem sido alvo de calibração prévia estes coeficientes poderiam ser fornecidos diretamente pelo fabricante.

Finalmente, importa referir que na fase de pré-processamento dos resultados também se realizou uma pré-avaliação na qual se verificaram os períodos em que os sensores não apresentaram um comportamento adequado à situação em análise. A pré-avaliação realiza-se através da comparação do comportamento dos microsensores com as curvas de referência. Através desta observação e tendo em consideração o valor do coeficiente de determinação (R^2) excluem-se os períodos em que o comportamento dos microsensores não traduzem uma situação real.

A título exemplificativo encontra-se esquematizado todo o pré-processamento de dados com o procedimento de conversão de unidades e seleção dos períodos representativos para o microsensor de deteção de O_3 baseado em óxidos metálicos semicondutores da equipa 6. No

Anexo I constam as representações gráficas para os restantes microsensores, utilizados pela equipa em análise, representando os dados horários antes e após a conversão de unidades, seguindo o mesmo processo de tratamento.

Com o intuito de obter os resultados em kOhm, inicialmente aplicou-se a *Equação 1* aos dados em bruto, os quais se encontravam em Volts, com o fator de conversão de 200 para o O₃.

Através das médias horárias dos dados em unidades de resistência elétrica do microsensor e dos dados em unidades de concentração do equipamento a operar com o método de referência obteve-se a Figura 21.

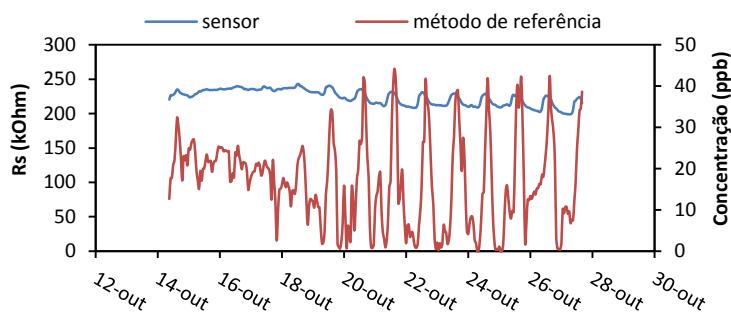


Figura 21 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de O₃.

A Figura 21, embora não possibilite fazer uma análise de correspondência de valores de concentração, permite observar o comportamento das diferentes tipologias de equipamentos de monitorização. Assim, verifica-se que até dia 20 de outubro o microsensor não apresentou grande variação nas medições e que existe um comportamento diferente entre as duas tipologias de equipamentos.

De modo a comprovar o referido anteriormente realizaram-se duas regressões lineares, representadas em gráficos de dispersão. A primeira (Figura 22) com os dados de todo o período da campanha de monitorização, enquanto a segunda (Figura 23) utiliza apenas os dados a partir do dia 20 de outubro.

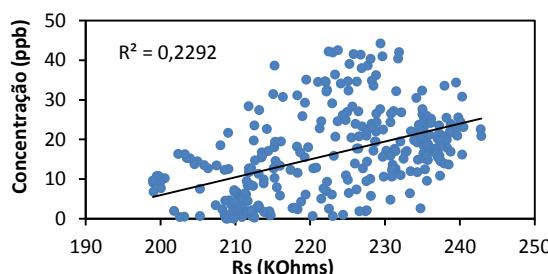


Figura 22 – Regressão linear dos dados de O₃ para todo o período da campanha de monitorização.

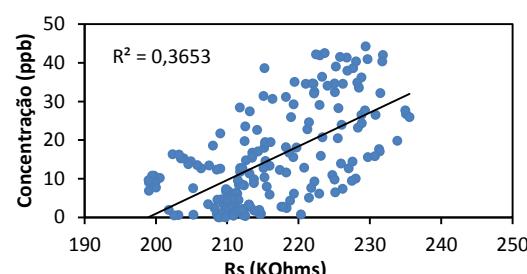


Figura 23 – Regressão linear dos dados de O₃ a partir de dia 20 de outubro.

Nas Figuras 22 e 23 observam-se coeficientes de determinação de 0,229 e 0,365 respetivamente, concluindo-se que existe uma melhor correlação de dados quando os primeiros dias da campanha de monitorização são excluídos, indo de encontro ao mencionado

anteriormente. Assim, nos passos seguintes os dados obtidos para o período de 14 a 19 de outubro não são considerados.

Com o objetivo de comparar as concentrações medidas pelos diferentes equipamentos utilizou-se a *Equação 2* para corrigir a temperatura e a *Equação 3* para transformar a resistência elétrica em concentração.

Uma vez que o fabricante dos microsensores utilizados indica que tipicamente k assume um valor de 0,05, numa primeira fase, na *Equação 2* assumiu-se que k tinha o valor referido e calculou-se a $Rs(T)$, $Rs(T)^2$, $Rs(T)^3$ para cada instante. Posteriormente calcularam-se os correspondentes coeficientes X_0 , X_1 , X_2 e X_3 da *Equação 3*, recorrendo aos parâmetros calculados anteriormente, permitindo o cálculo da concentração de O_3 para cada instante. Assim, na Figura 24 apresenta-se a regressão linear entre as concentrações de O_3 obtidas recorrendo ao microsensor e ao equipamento de referência.

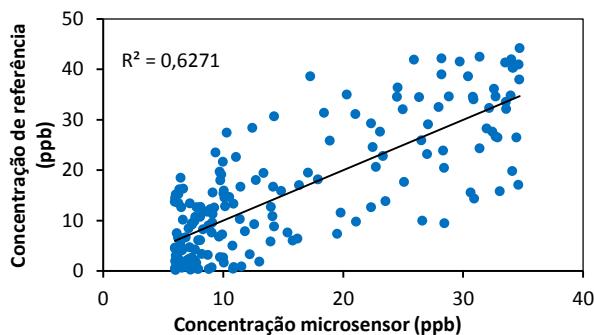


Figura 24 – Regressão linear dos dados horários de O_3 com $k=0,05$.

Com $k=0,05$ o coeficiente de determinação encontrado assume o valor de 0,627 e observa-se uma correlação moderada entre os dados obtidos através do microsensor e do equipamento a operar com o método de referência.

No entanto, uma vez que na realidade cada microsensor tem um comportamento diferente, o k presente na *Equação 2* também pode ser diferente, sendo determinado por tentativa e erro, alterando o valor assumido inicialmente, a fim de se conseguir otimizar o resultado dos sensores em termos de correlação.

Assim, na Figura 25 apresenta-se a regressão linear entre as concentrações de O_3 obtidas recorrendo ao microsensor e ao equipamento de referência, assumindo o k com o valor que se traduz numa maior afinação de resultados ($k=0,077$) e, na Figura 26 observa-se a variação temporal das concentrações de O_3 quando medidas pelos diferentes equipamentos.

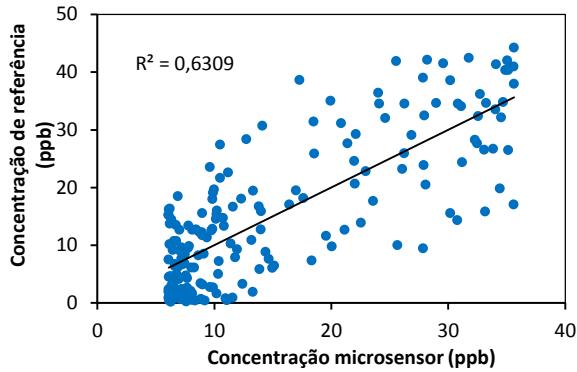


Figura 25 – Regressão linear dos dados horários de O_3 com $k=0,077$.

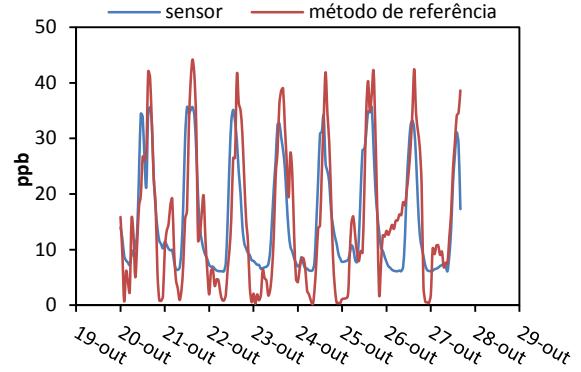


Figura 26 – Variação temporal da concentração média horária de O_3 com $k=0,077$.

Com $k=0,07$ o coeficiente de determinação encontrado é ligeiramente superior ao encontrado com $k=0,05$, assumindo o valor de 0,631, e observando-se igualmente uma correlação moderada entre os dados obtidos através do microsensor e do equipamento a operar com o método de referência.

Recorrendo à Figura 26, verifica-se que apesar das concentrações não apresentarem os mesmos valores, o comportamento dos equipamentos é semelhante. Conclui-se ainda que a amplitude de variação de concentrações é maior nas leituras efetuadas pelo equipamento de referência do que nas leituras efetuadas pelo microsensor podendo indicar maior sensibilidade do método de referência, tal como esperado.

Finalizado o pré-processamento de dados obtém-se os valores de monitorização de poluentes em unidades de concentração para os períodos em que o sensor esteve a funcionar adequadamente, permitindo fazer uma análise comparativa de resultados.

Deve notar-se que o pré-processamento de dados, incluindo a pré-avaliação onde se verificam os períodos em que o sensor não apresenta um comportamento adequado, foi realizado por cada uma das equipas, excetuando a equipa 6. Assim, os resultados apresentados encontram-se afetados pelo pré-processamento realizado.

3.6.3. Análise de interferências

Após o pré-processamento de dados, com a conversão para unidades de concentração, torna-se possível analisar as interferências de diversos parâmetros no funcionamento dos microsensores. Este tipo de análise é fundamental para se conseguir avaliar a sensibilidade dos microsensores a fatores externos e em diversas condições ambientais, tornando possível saber de que modo as suas medições são afetadas.

Com o objetivo de analisar as possíveis interferências nas medições efetuadas pelos microsensores utilizados recorreu-se ao programa *RStudio*. O *RStudio* é um *software* livre para computação estatística e construção de gráficos que recorre à linguagem de programação *R*, permitindo a utilização de diversos pacotes que são bibliotecas para funções específicas ou áreas

de estudo específicas. Para a temática da qualidade do ar, o *R* possui um pacote denominado de *OpenAir* que permite fazer análise de dados de poluição do ar recorrendo a funções específicas.

A análise de interferências foi realizada por equipa através de matrizes de correlação tendo em consideração duas etapas fundamentais. A primeira consistiu na análise de colinearidades entre as medições dos microsensores e as medições efetuadas pelos equipamentos a operar com métodos de referência. Por outro lado, na segunda etapa efetuou-se a análise da influência de outros parâmetros que não os medidos pelos microsensores (poluentes e variáveis meteorológicas) nos seus erros absolutos de medição.

O cálculo do erro absoluto de medição dos microsensores foi realizado em *Excel* tendo em consideração os dados horários de concentração obtidos através dos microsensores e através do método de referência para o mesmo período, subtraindo o valor obtido pelo segundo ao primeiro.

As matrizes de correlação foram elaboradas recorrendo à função *pairs* do *RStudio*. Nestas matrizes apresentam-se quer os gráficos de dispersão entre pares de parâmetros (parte superior da matriz) quer os valores dos seus coeficientes de correlação de Pearson (parte inferior da matriz).

O coeficiente de correlação de Pearson, *r*, é uma medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas. Este coeficiente pode assumir valores entre -1 e 1. O valor 0 significa que não existe relação linear, o valor 1 indica uma relação linear perfeita e o valor -1 também indica uma relação linear perfeita mas inversa, ou seja quando uma das variáveis aumenta a outra diminui. Quanto mais próximo o valor de correlação estiver de 1 ou -1, mais forte é a associação linear entre as duas variáveis (SANTOS, 2007).

De acordo com Santos (2007), a correlação linear pode ser descrita consoante a Tabela 15.

Tabela 15 – Descrição da correlação consoante o valor do coeficiente de Pearson.

Coeficiente de correlação	Correlação
$r = 1$	Perfeita positiva
$0,8 \leq r < 1$	Forte positiva
$0,5 \leq r < 0,8$	Moderada positiva
$0,1 \leq r < 0,5$	Fraca positiva
$0 < r < 0,1$	Ínfima positiva
0	Nula
$-0,1 < r < 0$	Ínfima negativa
$-0,5 < r \leq -0,1$	Fraca negativa
$-0,8 < r \leq -0,5$	Moderada negativa
$-1 < r \leq -0,8$	Forte negativa
$r = -1$	Perfeita negativa

A título de exemplo a análise de interferências é apresentada apenas para duas equipas, abrangendo todas as tipologias de sensores. Para os sensores eletroquímicos e OPC são estudados os resultados obtidos através dos dados da equipa 4. Por outro lado, para os sensores MOS são analisados os resultados obtidos através dos dados da equipa 6. Esta análise é efetuada

por equipa, uma vez que cada equipa tem vários sensores agrupados numa mesma *box* e portanto sujeitos às mesmas condições.

Com esta análise pretende-se observar comportamentos típicos de acordo com a tipologia de sensores na presença de possíveis interferentes e fazer uma comparação com outros estudos já efetuados, podendo originar sugestões de melhoria na construção e aplicação de microsensores para a monitorização da qualidade do ar.

Deve notar-se que nas matrizes apresentadas a área de análise encontra-se destacada através de uma delimitação a vermelho e os coeficientes de Pearson variam de tamanho consoante a correlação é mais forte ou mais fraca. No entanto, para os coeficientes de Pearson que apresentam valores negativos o tamanho é sempre o mesmo por defeito do programa.

Além disso, na análise da influência dos poluentes medidos pelos microsensores no erro absoluto de medição, por uma questão de redundância, eliminaram-se as representações e os valores de correspondência entre os erros do poluente e a concentração de referência para o poluente correspondente.

Note-se que no *Anexo II A* encontra-se um exemplo de código para a elaboração das matrizes em *RStudio*, sendo os restantes elaborados de forma idêntica. No *Anexo II B* remetem-se as matrizes com os dados das equipas analisadas e que não estão apresentadas no corpo da dissertação. Uma vez que os valores dos coeficientes de correlação de Pearson apresentados nas matrizes de correlação nem sempre se conseguem ler, no *Anexo II C*, apresentam-se as tabelas com estes valores para cada matriz de correlação efetuada.

Equipa 4

Para a deteção de O₃, NO₂ e CO a equipa 4 utilizou sensores eletroquímicos e para a deteção de PM10 e PM2,5 recorreu a contadores ópticos de partículas.

A Figura 27 apresenta uma matriz de correlação com os valores de concentração absolutos, permitindo fazer uma análise comparativa entre as medições dos microsensores e as dos métodos de referência. Além disso consegue-se perceber algumas relações que os poluentes têm entre si.

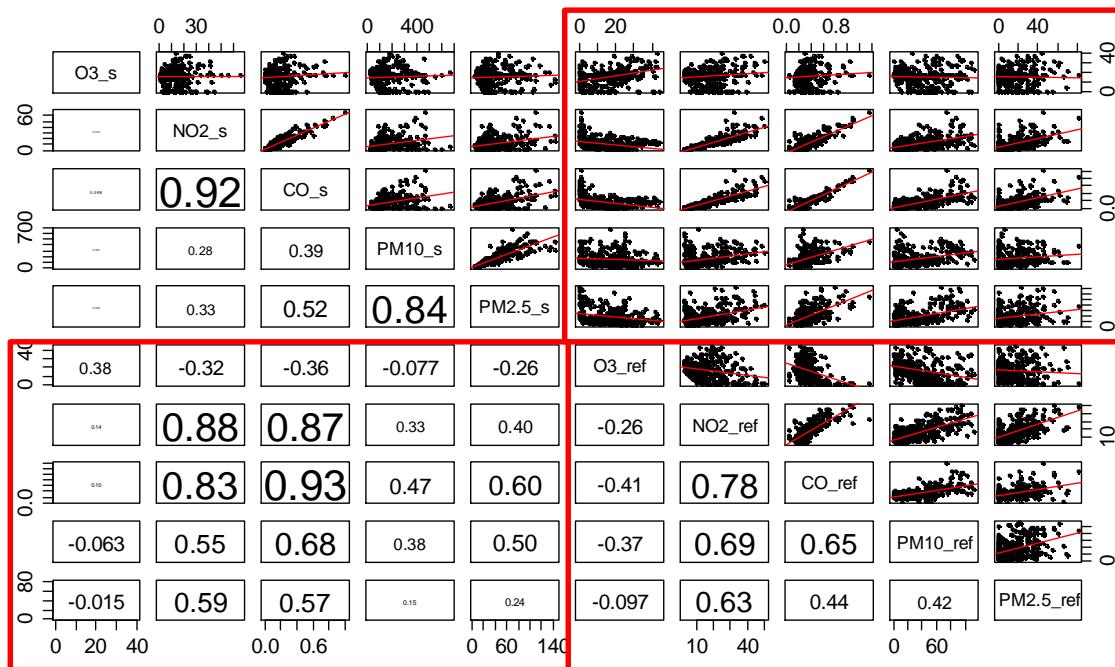


Figura 27 – Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O₃ e NO₂ em ppb, CO em ppm e PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Da análise da Figura 27 verifica-se que os sensores de NO₂ e CO são os que apresentam uma maior correlação com o método de referência, sendo classificada como forte positiva e assumindo valores de 0,88 e 0,93, respetivamente. Constatata-se ainda que estes poluentes têm uma relação entre eles, sendo que quando um destes compostos é detetado na atmosfera, o mesmo acontece com o outro e vice-versa, o que pode ser justificado pelo facto de ambos terem como principal origem o tráfego rodoviário e a campanha de monitorização ter ocorrido num local onde esta é a principal fonte emissora.

Por outro lado, o sensor de O₃ apresenta uma correlação fraca positiva ($r=0,38$) com o analisador de referência, sendo que apenas 14% dos dados apresentam a mesma variação. Estes dados podem indicar um mau comportamento por parte do sensor, demonstrando a necessidade de se fazer uma verificação através da análise de interferências de outras variáveis no erro de medição do microsensor. Além disso, o comportamento observado poderá estar associado a um problema técnico do próprio microsensor ou à sua composição porque, de facto, não corresponde ao comportamento esperado para um sensor eletroquímico, tal como evidenciado no estudo publicado por Aleixandre e Gerboles, (2012).

No caso dos sensores que fazem a monitorização das partículas também se verificam correlações fracas positivas com os métodos de referência. As PM2,5 apresentam uma correlação de 0,24 enquanto as PM10 apresentam uma correlação de 0,38. No entanto ao analisar a correlação das PM2,5 com as PM10 de referência verifica-se uma correlação moderada positiva, assumindo um valor de 0,50. A correlação verificada entre os diferentes tamanhos de partículas analisados era expectável uma vez que as PM2,5 (medidas de 0 a 2,5 μm) têm um contributo direto para as PM10 (medidas com um diâmetro de 0 a 10 μm).

As Figuras 28, 29 e 30 apresentam matrizes de correlação com os erros absolutos de medição dos microsensores comparativamente aos métodos de referência e sensores meteorológicos, permitindo fazer uma análise de interferência cruzada entre poluentes medidos pelos diferentes microsensores, outros poluentes monitorizados através de equipamentos de referência e parâmetros meteorológicos, respetivamente.

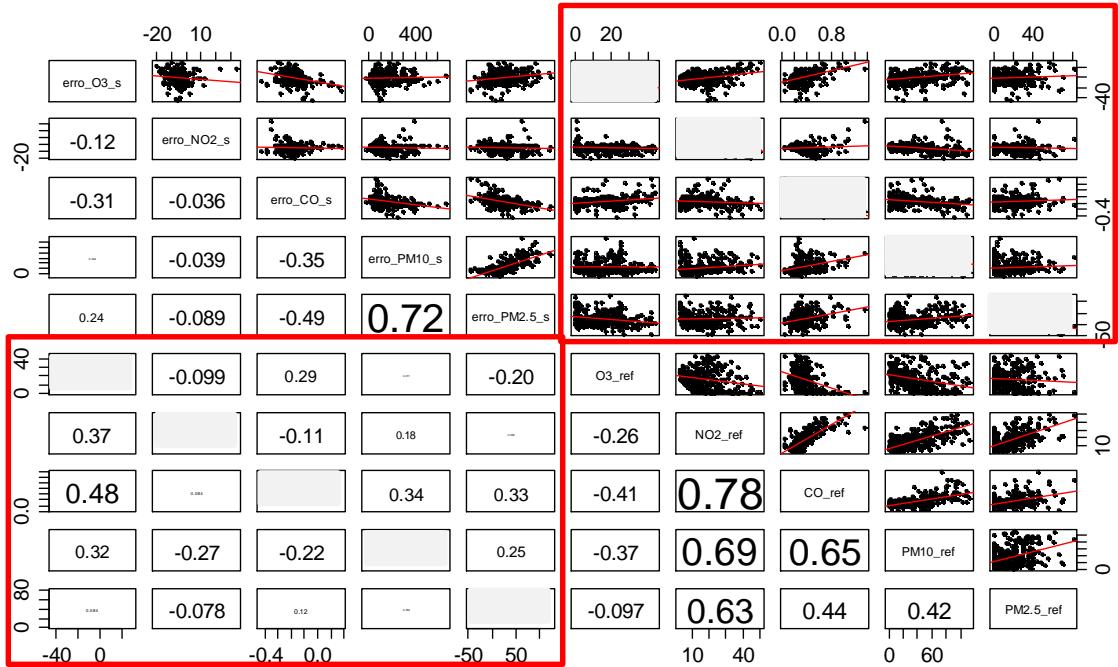


Figura 28 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O₃ e NO₂ em ppb, CO em ppm e PM10 e PM2,5 em µg.m⁻³.

Através da Figura 28 verifica-se que o erro de medição do sensor de O₃ pode estar associado à presença de NO₂, CO e PM10 uma vez que este apresenta correlações fracas positivas com todos os poluentes mencionados, assumindo valores de 0,37, 0,48 e 0,32, respetivamente. Tal facto indica que o sensor está a reagir à presença destes compostos e a fazer leituras de concentração de O₃ afetado por estes poluentes, principalmente pela presença de CO. Conclui-se então que para o sensor de O₃ existe interferência cruzada entre os poluentes medidos pelos diferentes microsensores da equipa 4, uma elevada sensibilidade à presença de outros compostos e pouca seletividade ao gás-alvo.

O erro de medição dos sensores de NO₂ e CO apresentam correlações muito fracas indicando que praticamente não existem interferências cruzadas dos poluentes analisados.

No caso do erro de medição dos microsensores de PM10 e PM2,5, a maior correlação observada, apesar de ser fraca positiva, é com o CO. Indicando que os resultados podem ter uma ligeira interferência do CO.

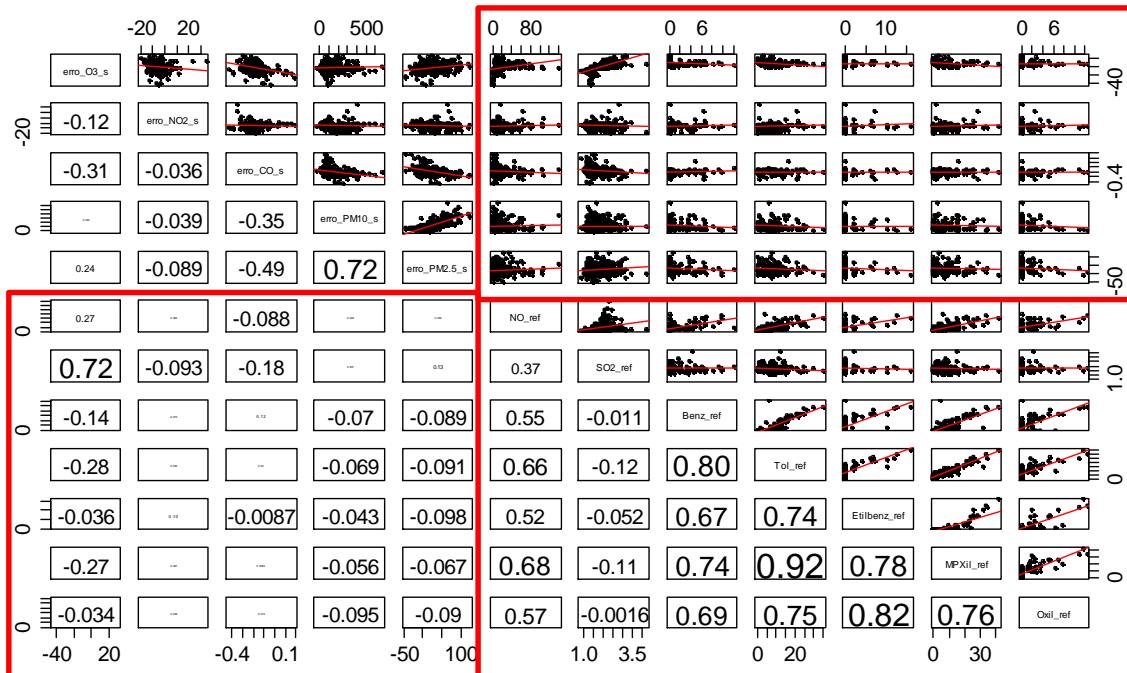


Figura 29 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO₂ em ppb e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno MPXileno e OXileno (BTEX) em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Observando a Figura 29 constata-se que apenas o erro de medição do microsensor de O₃ é influenciado significativamente por outros poluentes monitorizados recorrendo a métodos de referência. Todos os outros microsensores em análise apresentam correlações ínfimas que indicam que não existem interferências do NO, SO₂ e BTEX que se devam ter em consideração.

Analizando o caso do microsensor de ozono, verifica-se que o dióxido de enxofre é o interferente com maior relevância, que tem influência na sua leitura, apresentando correlação moderada positiva com um coeficiente de correlação de 0,72 com o erro de medição. O SO₂ na revisão da literatura efetuada é mencionado como um poluente com elevada probabilidade de alterar a sensibilidade tanto dos sensores eletroquímicos como MOS, sustentando a situação observada no caso de estudo (ALEIXANDRE e GERBOLES, 2012).

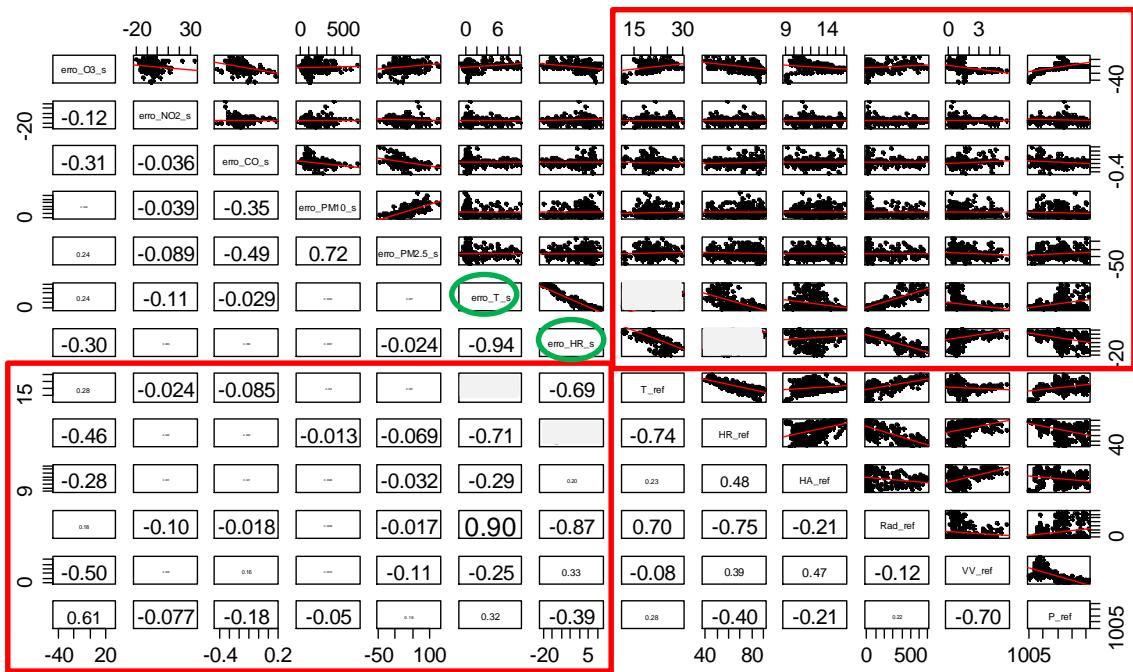


Figura 30 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em $\text{g H}_2\text{O.m}^{-3}$, radiação solar (rad) em W.m^{-2} , velocidade do vento (VV) em m.s^{-1} e pressão (P) em hPa.

No que diz respeito à interferência dos parâmetros meteorológicos nos erros de medição dos microsensores que detetam poluentes verifica-se que o microsensor de O₃ continua a ser o que apresenta maiores influências. Os restantes apresentam novamente correlações ínfimas que indicam que não existem interferências que se devam ter em consideração. Assim, deve referir-se que o erro de medição de ozono apresentado por este sensor eletroquímico pode ser ainda associado às condições meteorológicas de baixa humidade relativa ($r=-0,46$) e absoluta ($r=0,28$), pouca velocidade do vento ($r=-0,50$) e a pressões elevadas ($r=0,61$).

A equipa 4 também utilizou sensores de monitorização de parâmetros meteorológicos, nomeadamente de temperatura e de humidade relativa. Assim, na Figura 30 também são apresentados os erros de medição dos sensores mencionados (identificados com um círculo a verde na matriz de correlação) e verifica-se que os erros de leitura sofrem influências de praticamente todos os parâmetros meteorológicos em análise. Estas influências, quer no sensor de temperatura quer no sensor de humidade relativa, são sobretudo provenientes da radiação solar com correlações fortes ($r=0,90$ e $r=0,87$, respetivamente) e da humidade relativa e temperatura com correlações moderadas ($r=-0,71$ e $r=-0,79$).

Equipa 6

A equipa 6 fez a monitorização dos mesmos poluentes gasosos em análise pela equipa 4, no entanto utilizou sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores para a deteção de O₃, NO₂ e CO. Deve referir-se que foram utilizados dois sensores para a monitorização de CO.

Na Figura 31 apresenta-se uma matriz de correlação com os valores de concentração absolutos, permitindo fazer uma análise comparativa entre as medições dos diferentes microsensores

presentes na mesma *box* e as dos métodos de referência. Além disso consegue-se perceber algumas relações que os poluentes têm entre si.

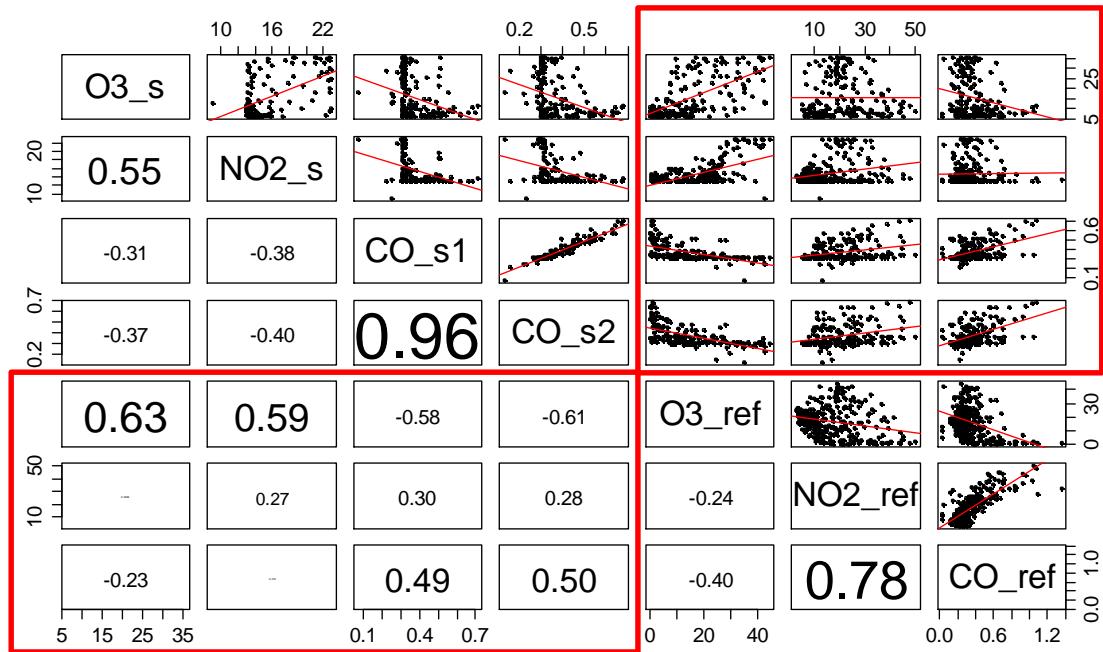


Figura 31 – Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O_3 e NO_2 em ppb e CO em ppm.

Da análise da Figura 31 verifica-se que o sensor de O_3 é o que apresenta uma maior correlação com o respetivo método de referência, sendo esta considerada moderada positiva e com o coeficiente de correlação de Pearson a assumir um valor de 0,63. Embora com coeficientes de correlação menores, ambos os sensores de CO apresentam também uma correlação moderada positiva com os respetivos métodos de referência, sendo $r=0,49$ para um dos sensores e $r=0,50$ para o outro.

Por outro lado, o sensor de NO_2 utilizado demonstrou ter uma correlação fraca com o respetivo método de referência, apresentando um coeficiente de correlação de 0,27, em que apenas 7% dos dados apresentam a mesma variação. Tal facto pode indicar um mau comportamento deste sensor, sendo necessário confirmar recorrendo à análise de interferências de outras variáveis no erro de medição do microsensor.

Constata-se ainda que todos os microsensores utilizados pela equipa 6 apresentam correlações moderadas com o O_3 , podendo indicar a existência de uma relação entre este e cada um dos poluentes monitorizados. Como mencionado no Capítulo II, o O_3 é um poluente secundário que advém de reações com poluentes primários. O NO_2 é um dos principais percursores do ozono e daí a correlação ser moderada com um coeficiente de correlação de 0,59. No caso do CO verifica-se que quando este diminui o O_3 aumenta e vice-versa, existindo uma correlação moderada negativa.

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam matrizes de correlação com os erros absolutos de medição dos microsensores comparativamente aos métodos de referência, permitindo fazer uma análise

de interferência cruzada entre poluentes medidos pelos diferentes microsensores, outros poluentes monitorizados através de equipamentos de referência e parâmetros meteorológicos, respetivamente.

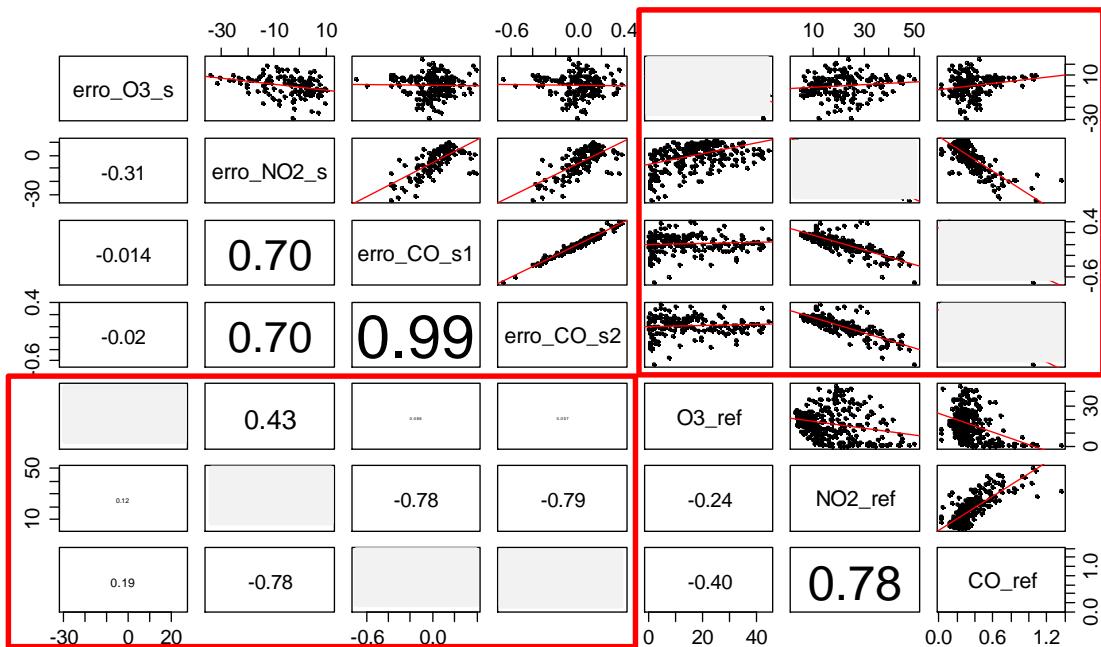


Figura 32 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O_3 e NO_2 em ppb e CO em ppm.

Através da Figura 32 verifica-se que o erro de medição do sensor de O_3 apresenta correlações ínfimas com os poluentes analisados pelos outros sensores presentes na mesma box, indicando que praticamente não existem interferências cruzadas.

Em contrapartida, os erros de medição dos sensores de NO_2 e CO apresentam correlações fortes negativas na presença um do outro, sendo que todos os coeficientes de Pearson assumem um valor de aproximadamente -0,8. Tal facto indica que o sensor de NO_2 apresenta erros mais elevados quando a concentração de CO no ar ambiente é mais baixa e que os sensores de CO têm erros de medição maiores quando a concentração de NO_2 presente no ar ambiente é baixa. Além disso no caso do sensor de NO_2 também se observa uma correlação fraca positiva com o O_3 sugerindo uma ligeira sensibilidade à presença deste composto.

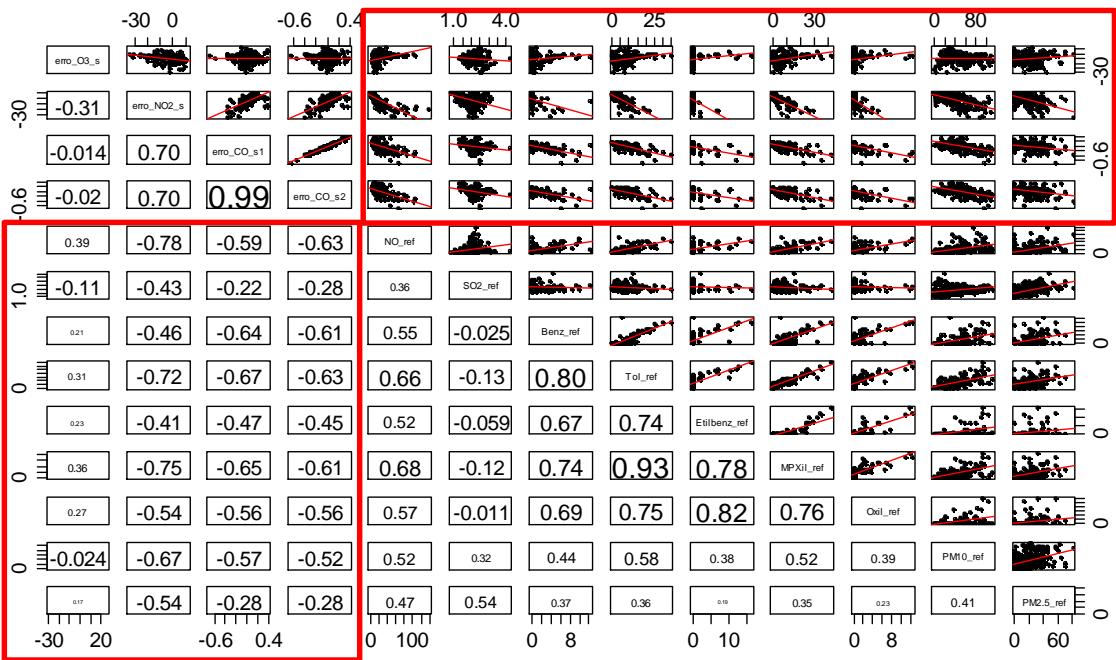


Figura 33 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO₂ em ppb e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno MPXileno e OXiileno (BTEX), PM10 e PM2,5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Analizando a Figura 33 constata-se que no caso do sensor de O₃ as correlações com outros poluentes monitorizados recorrendo a métodos de referência são muito fracas, atingindo um valor máximo de coeficiente de correlação de 0,39. Assim pode concluir-se que, para este sensor, não existem interferências do NO, SO₂, BTEX, PM10 e PM2,5 que se devam ter em consideração, uma vez que não influenciam muito a resposta do sensor.

No geral, o erro de medição tanto do sensor de NO₂ como dos sensores de CO estão inversamente correlacionados com os outros poluentes monitorizados recorrendo a métodos de referência. As correlações encontradas entre o erro destes sensores e as medições de NO, SO₂, BTEX, PM10 e PM2,5 são principalmente moderadas negativas.

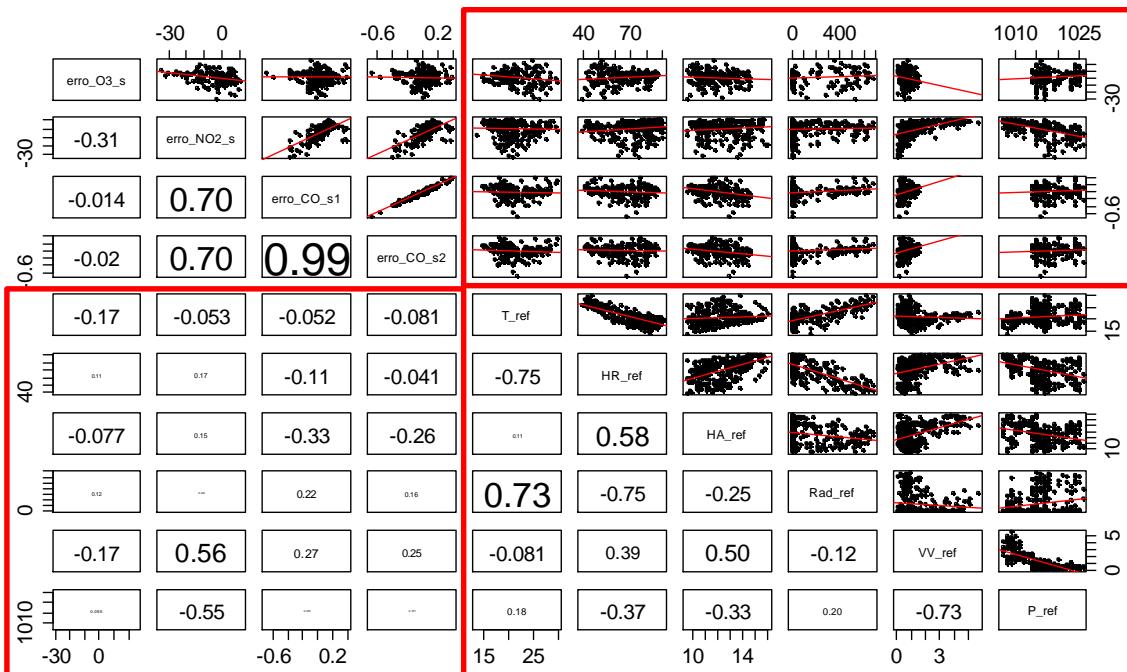


Figura 34 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H₂O.m⁻³, radiação solar (rad) em W.m⁻², velocidade do vento (VV) em m.s⁻¹ e pressão (P) em hPa.

Atendendo à Figura 34 verifica-se que o erro de medição do microsensor de O₃ apresenta correlações ínfimas com todos os parâmetros meteorológicos, sugerindo que estes parâmetros não influenciam as leituras efetuadas pelo equipamento.

Para o erro de medição do sensor de NO₂ observam-se correlações moderadas com a velocidade do vento e com a pressão sendo os seus coeficientes de correlação de Pearson de 0,56 e -0,55, respetivamente. Assim, deve referir-se que o erro de medição de dióxido de azoto pode ser associado a condições meteorológicas de elevada velocidade do vento e a pressões baixas.

Finalmente, tendo em consideração o erro de medição dos sensores de CO notam-se apenas correlações fracas. O coeficiente de correlação mais elevado assume um valor de -0,33 e ocorre entre o erro do sensor e a humidade absoluta.

Tendo em consideração tanto os exemplos apresentados, como os resultados constantes em anexo, conclui-se que os sensores MOS exibem uma menor correlação com o respetivo método de referência. Sofrem ainda de maior sensibilidade cruzada, quer de poluentes quer de parâmetros meteorológicos, demonstrando uma elevada sensibilidade à presença de outros compostos e pouca seletividade ao gás-alvo.

Importa referir que os sensores da equipa 6 são sensores MOS que foram desenvolvidos para serem colocados nos veículos automóveis, enquanto os sensores MOS das outras equipas analisadas foram desenvolvidos para serem colocados no exterior, com o intuito de monitorizarem a qualidade do ar. Este aspeto é particularmente relevante uma vez que os sensores estão a ser calibrados para uma gama de intervalo para ar interior de veículos, não se encontrando preparados para serem sujeitos às condições de ambiente exterior a que estiveram

expostos. Assim, é normal que o funcionamento destes sensores não seja o mais adequado e que os restantes sensores que utilizam a mesma tecnologia e monitorizam os mesmos poluentes apresentem um melhor comportamento.

3.6.4. Análise do comportamento dos microsensores em função dos métodos de referência

Para se conseguir optar pela melhor tecnologia de microsensores para a monitorização da qualidade do ar é importante saber como é que se comportam as diferentes tipologias destes equipamentos relativamente aos analisadores de referência.

Importa referir que os dados extraídos dos microsensores se encontram com uma resolução temporal de um minuto enquanto os dados provenientes dos analisadores de referência são extraídos do equipamento numa base de 15 minutos. Como mencionado na secção 3.6.1, referente aos critérios de tratamento e avaliação dos resultados, os dados em bruto são normalmente convertidos para médias horárias de modo a verificar o cumprimento da legislação, sendo ainda possível transformá-los em médias octo-horárias ou diárias consoante os requisitos estabelecidos na legislação em vigor para cada poluente.

Para efetuar o cálculo das médias é necessário ter em consideração os critérios de validação para a agregação de dados e para o cálculo dos parâmetros estatísticos definidos no DL n.º 102/2010. Os valores horários, octo-horários e diários requerem no mínimo uma proporção de dados válida de 75%, correspondendo a pelo menos quarenta e cinco minutos, seis horas e dezoito médias horárias, respetivamente. Assim, os dados em bruto de todas as equipas em análise passaram por um processo de validação no qual se consideraram apenas os períodos em que os requisitos estabelecidos foram cumpridos.

Sabendo que os microsensores de todas as equipas estavam aptos para a recolha de dados a partir das 15 horas do dia 13 de outubro de 2014 e que essa recolha foi interrompida às 15 horas do dia 27 de outubro de 2014, pode afirmar-se que a campanha teve no total 337 horas de amostragem. Assim, a eficiência de recolha de dados será o número de horas com médias de concentração previamente validadas sobre o total de horas de amostragem em percentagem.

Tendo em consideração o mencionado anteriormente, nesta secção é apresentada uma avaliação de desempenho de microsensores relativamente aos métodos de referência para diversos poluentes monitorizados durante a campanha experimental em análise.

Com este propósito, optou-se por recorrer a três tipologias de abordagens para cada um dos poluentes, utilizando os dados de todos os sensores analisados. Especificamente, partiu-se da análise da distribuição temporal das médias de concentração horárias, seguida da análise dos parâmetros estatísticos (percentil 25, mediana, percentil 75 e *whiskers* com os valores máximos e mínimos) e terminando com a análise da correlação dos diferentes microsensores utilizados com o método de referência comparativamente à eficiência de recolha de dados.

Dióxido de Azoto:

Durante a campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro, as seis equipas analisadas na presente dissertação realizaram a monitorização de NO₂. Para isso foram utilizadas duas tipologias diferentes de microsensores, nomeadamente 3 sensores eletroquímicos e 3 sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores.

Na Figura 35 observa-se a variação das concentrações médias horárias do NO₂ medidas pelos diferentes microsensores comparativamente ao método de referência, ao longo de todo o período da campanha de monitorização.

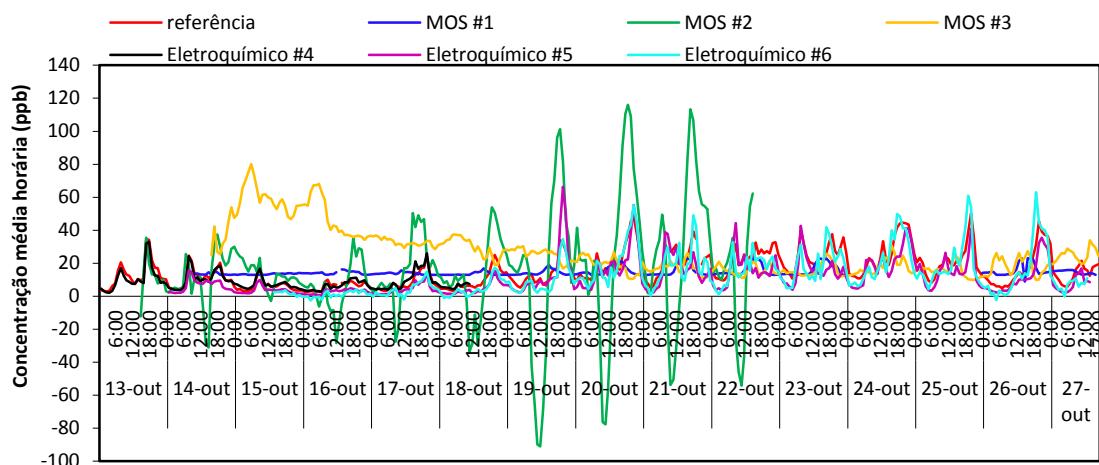


Figura 35 – Distribuição temporal das médias horárias para o NO₂ medidas pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.

Observando as linhas de variação da concentração média horária dos sensores eletroquímicos e do método de referência nota-se que estas são praticamente coincidentes, levando a afirmar que, para o poluente em análise, esta tipologia de sensores apresenta um comportamento semelhante ao do analisador de referência.

Por outro lado, os três sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores exibem uma flutuação grande nos valores médios de concentração horários medidos quer entre eles, quer em comparação com o analisador de referência. O sensor MOS #1 apresenta valores de concentrações horárias praticamente constantes durante todo o período de amostragem. Por sua vez, o sensor MOS #2 apresenta um comportamento com variações significativas quando comparado com o método de referência, atingindo picos de concentração com valores muito superiores e muito inferiores aos máximos e mínimos registados pelo analisador de referência. Finalmente, o sensor MOS #3 demonstrou um comportamento inverso ao do equipamento de referência, sendo que quando as concentrações monitorizadas pelo método de referência são baixas, as que são detetadas pelo sensor são altas e vice-versa.

Na Figura 36 encontram-se representados *box plots* com *whiskers* que mostram diversos parâmetros estatísticos, expressos em ppb, calculados para todos os equipamentos de monitorização de NO₂ utilizados durante a campanha experimental.

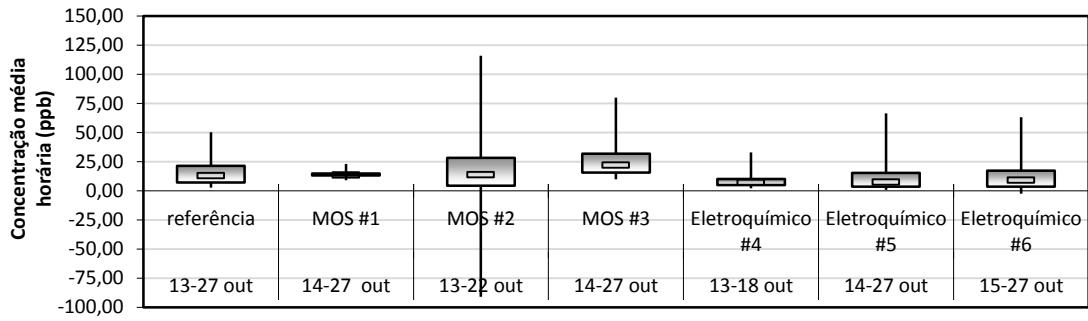


Figura 36 – Parâmetros estatísticos para o NO₂: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A monitorização de NO₂ recorrendo ao analisador de referência mostrou que a concentração média deste poluente no ar ambiente, durante todo o período da campanha, foi de 16 ± 10 ppb. O valor máximo atingido foi de 50 ppb e o mínimo verificado assumiu um valor de 3 ppb. A mediana das concentrações registadas foi de 13 ppb. Notando-se ainda que aproximadamente 75% das concentrações deste poluente foram inferiores a 22 ppb.

Quando se observa a secção dos resultados obtidos pelos sensores MOS verifica-se uma grande variabilidade entre os três *box plots* com *whiskers*. As concentrações médias de NO₂ registadas pelos sensores MOS#1 e MOS #2 foram de 15 ppb e pelo MOS #3 de 26 ppb, apresentando um desvio padrão de 3, 34 e 14, respetivamente. Os valores máximos atingiram valores de 23, 116 e 80 ppb enquanto os mínimos verificados rondaram os 9, -91 e 10 ppb. Três quartos das concentrações medidas pelos sensores MOS #1, #2 e #3 situam-se abaixo dos 1, 28 e 32 ppb.

Por último, ao analisar os *box plots* representativos das concentrações registadas pelos sensores eletroquímicos, verificam-se muitas semelhanças nos parâmetros estatísticos calculados para os sensores eletroquímicos #5 e #6. Nesta tipologia de sensores a variação das concentrações médias registadas não foi tão acentuada variando apenas entre 9 e 13 ppb. A mediana das concentrações ronda os 8-9 ppb, e 75% das concentrações medidas pelos sensores eletroquímicos situam-se abaixo dos 10 e 17 ppb para o sensor eletroquímico #4 e eletroquímicos #5 e #6, respetivamente. Os valores máximos atingiram valores de 32, 66 e 63 ppb enquanto os mínimos verificados rondaram os 2, 1 e -2 ppb.

No geral, é evidenciada uma diferença entre a distribuição estatística calculada para os níveis de concentração obtidos através do analisador de referência e para os níveis de concentração obtidos recorrendo aos diversos sensores MOS. Contudo, quando se analisa a distribuição estatística calculada para as concentrações obtidas através dos sensores eletroquímicos comparativamente à do analisador de referência, a diferença não é muito acentuada. Em suma pode afirmar-se que existe uma maior semelhança estatística entre os dados recolhidos pelos sensores eletroquímicos e os obtidos pelo analisador de referência.

A Figura 37 mostra a correlação existente entre os resultados obtidos pelo método de referência e pelos vários microsensores comparativamente à eficiência de recolha de dados demonstrada pelos últimos.

Salienta-se ainda que os resultados ideais traduzem-se pelos pontos apresentados no primeiro quadrante, onde as eficiências de recolha de dados são mais elevadas e ao mesmo tempo existe uma forte correlação do sensor com o método de referência.

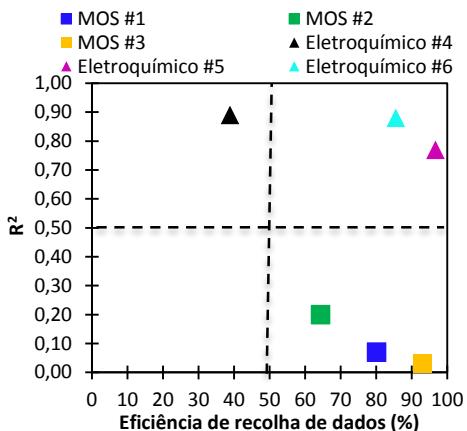


Figura 37 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o NO_2 .

Da análise da Figura 37 verifica-se que para o NO_2 , os sensores utilizados que apresentaram uma melhor correlação com o método de referência foram os eletroquímicos. Esta tipologia de sensores apresentou uma eficiência de recolha de dados bastante variável, nomeadamente cerca de 40% para o sensor eletroquímico #4 e superior a 80% para os sensores eletroquímicos #5 e #6. Contudo, o valor mínimo assumido pelo coeficiente de determinação (R^2) foi de aproximadamente 0,80 e o máximo 0,90. Por outro lado, mesmo com eficiências de recolha sempre elevadas (65 a 93 %), os sensores MOS apresentaram correlações muito fracas, sendo o R^2 máximo 0,2 (MOS #2) e o mínimo 0,03 (MOS #3).

Monóxido de Azoto:

Durante a campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro, de todas as equipas analisadas na presente dissertação, apenas duas recorreram a sensores eletroquímicos para a monitorização de NO e não foram efetuadas medições deste poluente com outras tipologias de sensores.

Na Figura 38 é apresentada a variação das concentrações médias horárias medidas pelos microsensores comparativamente ao método de referência, ao longo de todo o período da campanha de monitorização.

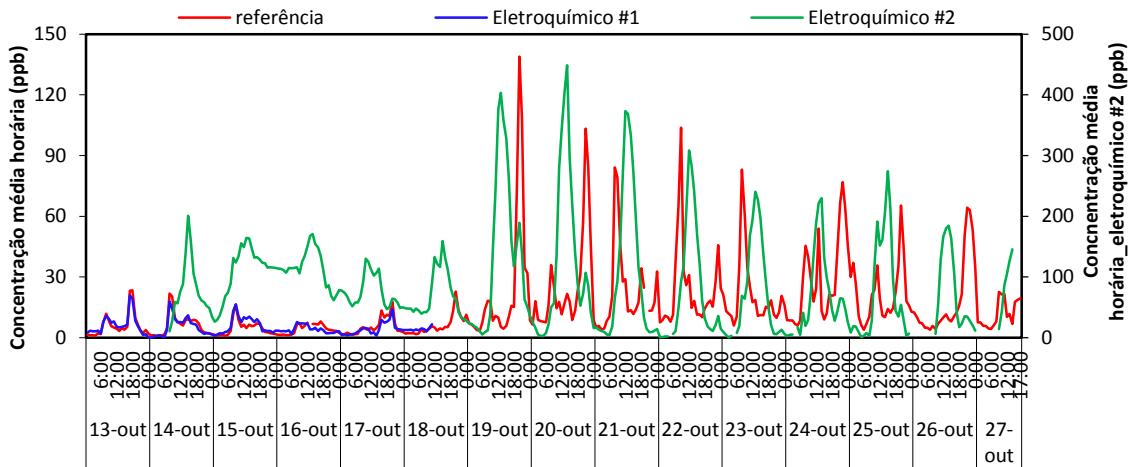


Figura 38 – Distribuição temporal das médias horárias para o NO medidas pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.

Observando as linhas de variação da concentração média horária dos sensores eletroquímicos e do analisador de referência verifica-se que o sensor eletroquímico #1 só apresenta resultados para o período de 13 a 18 de outubro. No entanto, os resultados existentes apresentam típicamente a mesma variação dos resultados obtidos pelo método de referência. No que se refere ao sensor eletroquímico #2, apesar existirem dados de praticamente todo o período da campanha experimental, este demonstrou um comportamento bastante diferente do equipamento de referência, sendo que os valores medidos apresentaram uma ordem de grandeza bastante superior ao esperado. Segundo Aleixandre e Gerboles (2012), o comportamento observado para o sensor eletroquímico #2 não corresponde ao comportamento esperado, o que poderá estar associado a um problema técnico do próprio microsensor.

Comparativamente aos primeiros dias de campanha (13 a 18 de outubro), o restante período de monitorização apresenta concentrações de NO bastante variáveis, com picos de concentração acentuados. Tal facto pode ter influenciado a falta de dados do sensor eletroquímico #1, que não foram enviados pela equipa responsável pelo microsensor. Deste modo, não se consegue perceber se o sensor deixou de reagir por problemas técnicos, ou se teve influências negativas nos resultados pelas variações bruscas na concentração de poluente ou pela presença de possíveis interferentes gasosos ou meteorológicos.

No entanto, com os dados disponíveis para o NO, conclui-se que apenas o sensor eletroquímico #1 tem capacidade de reagir corretamente às concentrações presentes no ar ambiente.

Na Figura 39 encontram-se representados *box plots* com *whiskers* que mostram diversos parâmetros estatísticos, expressos em ppb, calculados quer para o analisador de referência quer para os microsensores de monitorização de NO utilizados.

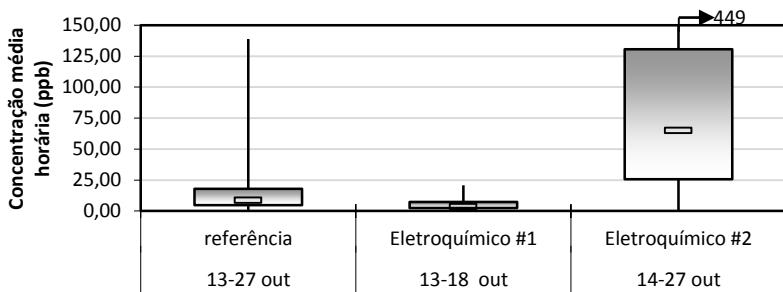


Figura 39 – Parâmetros estatísticos para o NO: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A monitorização de NO recorrendo ao analisador de referência mostrou que a concentração média deste poluente no ar ambiente, durante todo o período da campanha, foi em média 15 ± 19 ppb. A mediana das concentrações registadas foi de 9 ppb e 75% das concentrações deste poluente foram inferiores a 18 ppb. O valor máximo atingido foi de 139 ppb e o mínimo verificado assumiu um valor de aproximadamente 1 ppb.

Ao analisar a secção dos *box plots* com *whiskers* representativos das concentrações registadas pelos dois sensores eletroquímicos verifica-se uma discrepância muito elevada entre os parâmetros estatísticos calculados para cada um deles. No entanto convém também notar que o período em análise é diferente, sendo que o sensor eletroquímico #1 não apresenta dados referentes ao período onde se observaram maiores concentrações de NO. Assim, tendo em consideração o mencionado, as concentrações médias de NO registadas pelos sensores eletroquímico #1 e #2 foram de 5 ± 4 ppb e 91 ± 86 ppb, respetivamente. Por sua vez, a mediana assumiu um valor de 4 ppb e 65 ppb. Os valores máximos atingiram valores de 21 ppb no sensor eletroquímico #1 e 449 ppb no sensor eletroquímico #2 enquanto os mínimos verificados rondaram os 0 ppb em ambos os sensores. Três quartos das concentrações medidas pelo sensor eletroquímico #1 e #2 situam-se abaixo dos 7 e 131 ppb, respetivamente.

A Figura 40 mostra a correlação existente entre os resultados obtidos pelo método de referência e pelos microsensores para monitorização do NO comparativamente à eficiência de recolha de dados.

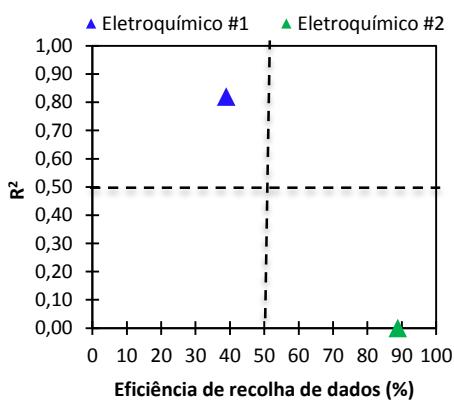


Figura 40 - Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o NO.

Da análise da Figura 40 verifica-se que para o NO, nenhum dos sensores apresenta o comportamento ideal uma vez que nenhum deles se encontra representado no primeiro quadrante. No entanto, contrariamente ao sensor eletroquímico #2, que apresenta uma elevada eficiência de recolha de dados ($\eta \approx 90\%$) e uma correlação muito fraca com o método de referência ($R^2 \approx 0$), verifica-se que o sensor eletroquímico #1, apesar da fraca eficiência de recolha de dados ($\eta \approx 40\%$) apresenta uma correlação muito forte com método de referência ($R^2 = 0,83$).

As diferenças encontradas no comportamento dos microsensores das duas equipas em análise, a operarem segundo a mesma tecnologia, podem ser justificadas pelo facto de no desenvolvimento destes produtos poderem existir diferentes materiais na sua constituição, assim como a aplicação de diferentes algoritmos para tratamento de dados desenvolvidos por cada uma das equipas, fazendo com que o microsensor eletroquímico #1 se destaque em relação ao sensor eletroquímico #2 em termos de desempenho.

Monóxido de Carbono:

Para a monitorização de CO constata-se que, durante a campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro, foram utilizadas duas tipologias de microsensores, designadamente sensores eletroquímicos e MOS. Das cinco equipas que monitorizaram este poluente, três recorreram a sensores baseados em óxidos metálicos e duas utilizaram sensores eletroquímicos.

Na Figura 41 observa-se a variação das concentrações médias horárias de CO monitorizadas pelos microsensores comparativamente ao método de referência, durante o período da campanha experimental.

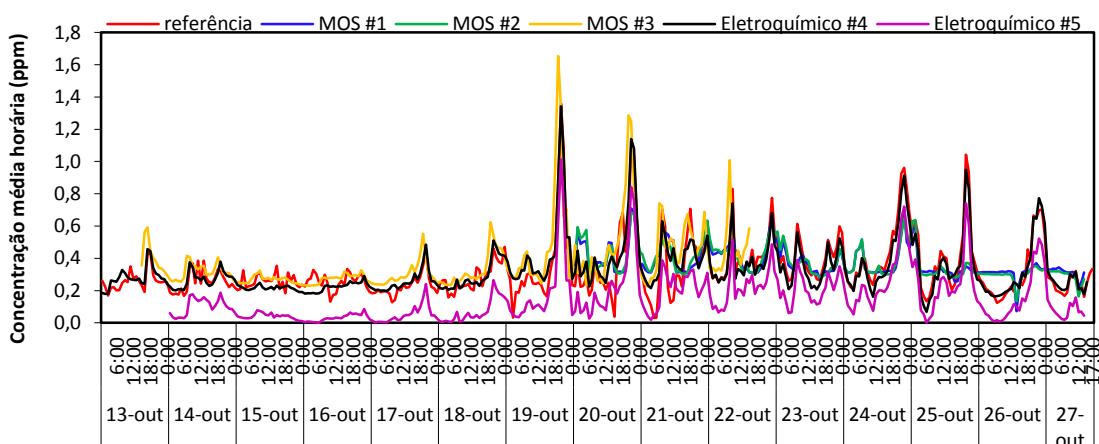


Figura 41 – Distribuição temporal das médias horárias para o CO medidos pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.

Atentando nas linhas de variação da concentração média horária dos sensores eletroquímicos e do método de referência, nota-se que a do sensor #4 é praticamente coincidente com a de referência. Por outro lado, o sensor 5, apesar de apresentar a mesma tendência na variação de concentração, faz uma leitura de valores de concentração mais baixa do que as concentrações medidas pelo analisador de referência, podendo este facto estar relacionado com a localização do microsensor no topo da carrinha de qualidade do ar e com a proximidade à fonte. Estes sensores apresentam dados quase na totalidade da campanha experimental.

Por sua vez, nenhum dos sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores apresenta as variações médias horárias de CO para o período completo da campanha de monitorização. Analisando a linha de variação de concentração horária representativa das leituras realizadas pelo sensor MOS #1, verifica-se a existência de dados apenas para o período de 13 a 22 de outubro, sendo observado para este período a mesma tendência na variação de concentração apresentada pelo analisador de referência. Os sensores MOS #2 e MOS #3 apenas apresentam dados de concentrações horárias a partir de dia 20 de outubro até ao final da campanha de monitorização, exibindo uma variação diferente da apresentada pelo analisador de referência sem detetar vários picos de concentração de CO.

Comparativamente à primeira semana de campanha (13 a 20 de outubro), o restante período de monitorização apresenta concentrações de CO muito mais variáveis e com picos mais elevados.

Na Figura 42 apresentam-se graficamente diversos parâmetros estatísticos calculados a partir dos dados obtidos da monitorização de CO, expressos em ppm, quer para o analisador de referência quer para os microsensores.

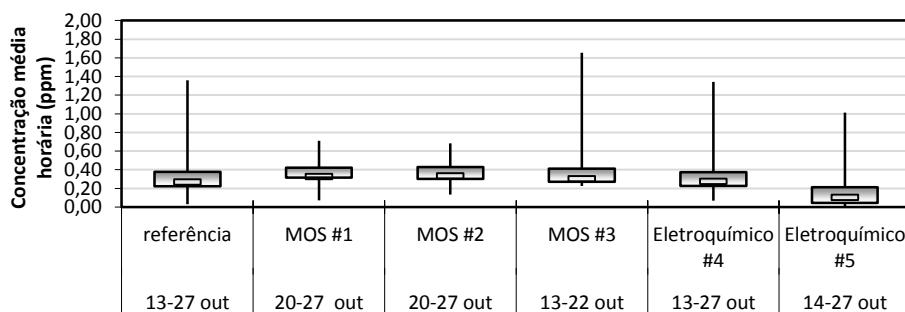


Figura 42 – Parâmetros estatísticos para o CO: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A monitorização de CO recorrendo ao analisador de referência mostrou que a concentração média deste poluente no ar ambiente foi de $0,33 \pm 0,18$ ppm. Os valores máximo e mínimo atingidos foram de 1,36 e 0,03 ppm, respetivamente. A mediana das concentrações registadas foi de 0,27 ppm. Notando-se ainda que aproximadamente 75% das concentrações deste poluente foram inferiores a 0,38 ppm.

Ao observar a secção dos resultados obtidos pelos sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores verifica-se a existência de diferenças entre os dois primeiros *box plots* com *whiskers* e o terceiro, podendo ser justificado pelo facto dos dados apresentados serem para períodos diferentes, excepto em dois dias da campanha. Além disso notam-se muitas similaridades nos dados dos sensores MOS #1 e #2, sendo ambas as concentrações médias registadas de $0,37 \pm 0,10$ ppm. Para o sensor MOS #3 a concentração média assumiu um valor de $0,38 \pm 0,19$ ppm. Os valores máximos obtidos pelos sensores MOS #1, #2 e #3 atingiram valores de 0,71, 0,68 e 1,65 ppm enquanto os mínimos verificados foram de 0,07, 0,13 e 0,22 ppm. As medianas das concentrações assumiram valores de 0,33, 0,34 e 0,31 ppm e três quartos das concentrações medidas situam-se abaixo dos 0,42, 0,43 e 0,41 ppm, respetivamente.

Analizando os resultados obtidos a partir dos sensores eletroquímicos #4 e #5, verifica-se alguma variabilidade nos parâmetros estatísticos calculados. As concentrações médias de CO registadas por estes sensores foram de $0,23 \pm 0,16$ ppm e $0,15 \pm 0,15$ ppm, respetivamente. Para os sensores eletroquímicos #4 e #5 a mediana das concentrações ronda os 0,28 e 0,11 ppm e 75% das concentrações medidas pelos sensores eletroquímicos situam-se abaixo dos 0,37 e 0,21 ppm, respetivamente. Os valores máximos atingiram valores de 1,34 e 1,01 ppb enquanto os mínimos verificados rondaram os 0,07 e 0 ppm.

Sintetizando, pode afirmar-se que de todos os sensores que analisaram CO, o sensor eletroquímico #4 é o que apresenta uma maior semelhança estatística entre os dados recolhidos e os obtidos pelo analisador de referência.

A Figura 43 apresenta a correlação existente entre os resultados obtidos pelo método de referência e pelos vários microsensores comparativamente à eficiência de recolha de dados demonstrada pelos últimos.

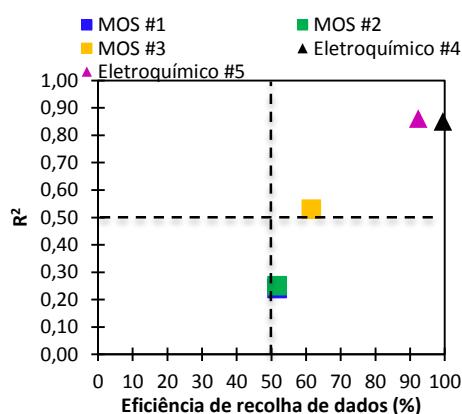


Figura 43 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o CO.

Da análise da Figura 43 verifica-se que para o CO, os sensores utilizados que apresentaram uma melhor correlação com o método de referência foram os eletroquímicos. Esta tipologia de sensores apresentou tanto uma elevada eficiência de recolha de dados ($> 92\%$) como uma correlação forte com o método de referência revelando coeficientes de determinação elevados ($R^2 \approx 0,85$). Por sua vez, os sensores MOS apresentaram resultados que variaram entre si. Os sensores MOS #1 e #2 apresentaram resultados semelhantes entre si, sendo que as suas eficiências de recolha de dados rondaram os 52% e as correlações obtidas com o método de referência foram fracas ($R^2 \approx 0,25$). Por outro lado, o sensor MOS #3 revelou uma eficiência de recolha de dados de 62% e uma correlação aceitável ($R^2 \approx 0,53$).

As constatações anteriores levam a afirmar que, para o poluente em análise, os sensores eletroquímicos apresentam um comportamento mais conforme com o pretendido. No entanto, não se pode esquecer que apesar de não ter amostrado durante toda a campanha (o que pode influenciar o resultado da correlação), o sensor MOS #3 demonstrou ser aceitável, encontrando-se no quadrante de sensores ideais.

Ozono:

No que diz respeito ao O₃, durante a campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro, três equipas recorreram a sensores baseados em óxidos metálicos e outras duas utilizaram sensores eletroquímicos.

Na Figura 44 observa-se a variação das concentrações médias horárias de O₃ monitorizadas pelos microsensores comparativamente ao método de referência, durante o período da campanha experimental.

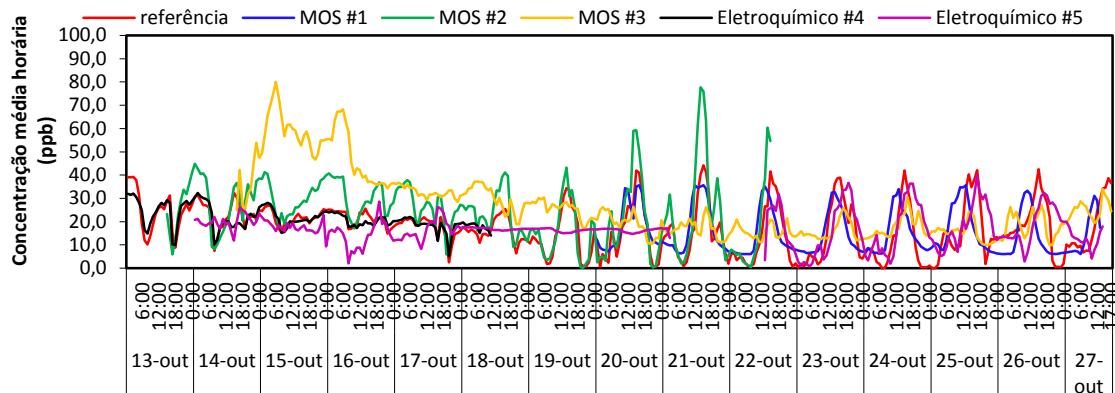


Figura 44 – Distribuição temporal das médias horárias para o O₃ medidos pelo equipamento a operar com o método de referência e pelas diferentes tipologias de sensores.

Observando as linhas de variação da concentração média horária de todos os sensores, quer microsensores baseados em óxidos metálicos semicondutores quer eletroquímicos, verifica-se uma grande variabilidade comparativamente ao método de referência. Contudo, apesar do sensor eletroquímico #4 apresentar dados para um período muito curto da campanha (13 a 18 de outubro), observa-se um comportamento idêntico entre este microsensor e o analisador de referência. O sensor MOS #1 apresenta dados apenas a partir do dia 20 de outubro e a variação de concentrações de O₃ detetadas, embora um pouco desfasada, parece ter a mesma tendência da variação de concentrações de referência.

Na Figura 45 apresentam-se diversos parâmetros estatísticos derivados da monitorização de O₃, expressos em ppb, quer para o analisador de referência quer para as diferentes tipologias de microsensores.

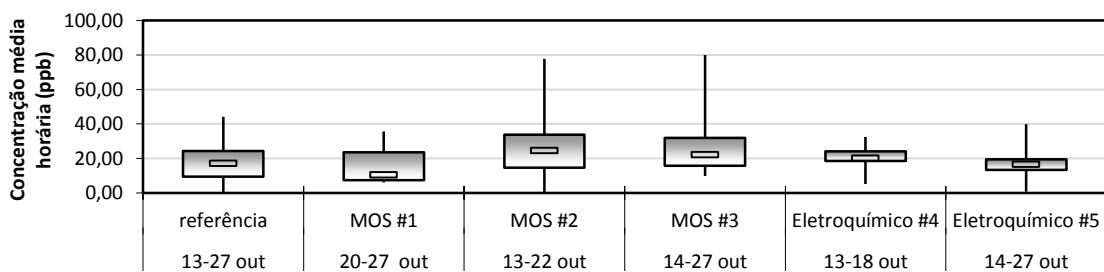


Figura 45 – Parâmetros estatísticos para o O₃: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A monitorização de O₃ recorrendo ao analisador de referência mostrou que a concentração média deste poluente no ar ambiente foi de 17±11 ppb. Os valores máximo e mínimo atingidos foram de 44 e 0 ppb, respetivamente. A mediana das concentrações registadas foi de 17 ppb. Notando-se ainda que aproximadamente 75% das concentrações deste poluente foram inferiores a 24 ppb.

Ao observar a secção dos resultados obtidos pelos sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores verifica-se a existência de diferenças mais acentuadas entre o primeiro *box plot* com *whiskers* e o segundo e o terceiro, podendo ser justificado pelo facto dos dados apresentados serem para períodos diferentes, exceto em dois dias da campanha. Para o sensor MOS #1 a concentração média assumiu um valor de 15±10 ppb. Além disso notam-se muitas similaridades nos dados dos sensores MOS #2 e #3, sendo as concentrações médias registadas de 24±14 ppb e 21±5 ppb, respetivamente. Os valores máximos obtidos pelos sensores MOS #1, #2 e #3 atingiram valores de 36, 78 e 80 ppb enquanto os mínimos verificados foram de 6, 0 e 10 ppb. As medianas das concentrações assumiram valores de 10, 25 e 22 ppb e três quartos das concentrações medidas situam-se abaixo dos 23, 34 e 32 ppb, respetivamente.

Analizando os resultados obtidos a partir dos sensores eletroquímicos #4 e #5, verifica-se alguma variabilidade nos parâmetros estatísticos calculados, podendo também ser justificada pelo facto dos dados apresentados serem referentes a períodos da campanha diferentes. As concentrações médias de O₃ registadas por estes sensores foram de 17±7 ppb e 26±14 ppb, respetivamente. A mediana das concentrações ronda os 20 ppb para o sensor eletroquímico #4 e 17 ppb para o #5 e, três quartos das concentrações medidas pelos sensores eletroquímicos situam-se abaixo dos 24 e 20 ppb, respetivamente. Os valores máximos atingiram valores de 32 e 40 ppb enquanto os mínimos verificados rondaram os 5 e 1 ppb.

Em suma, pode afirmar-se que de todos os sensores que analisaram O₃, o sensor eletroquímico #4 é o que apresenta uma maior semelhança estatística entre os dados recolhidos e os obtidos pelo analisador de referência.

A Figura 46 exibe a correlação existente entre os resultados obtidos pelo método de referência e pelos vários microsensores, para o O₃, comparativamente à eficiência de recolha de dados demonstrada pelos últimos.

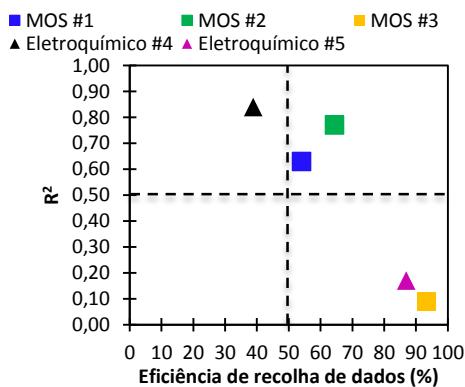


Figura 46 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para o O₃.

No caso do O₃, uma vez que os *clusters* de dados não apresentam apenas uma tipologia de sensores, não se consegue fazer uma análise global agrupada pela tecnologia utilizada pelos microsensores. As diferenças encontradas no comportamento de microsensores a operarem segundo a mesma tecnologia podem ser justificadas pelo facto de no desenvolvimento destes produtos poderem existir diferentes componentes na sua constituição, podendo fazer com que o microsensor de uma equipa se destaque em relação a outra em termos de desempenho.

O sensor que apresentou melhor correlação com o analisador de referência foi o eletroquímico #4 ($R^2=0,84$), no entanto este não apresenta as características ideais uma vez que a sua eficiência de recolha de dados foi de apenas 40%. Os microsensores que se aproximaram mais das características e comportamento ideal foram o MOS #1 e #2, apresentando coeficientes de determinação de 0,63 e 0,77 e uma eficiência de recolha de dados de 54 e 64 %, respetivamente. Os outros sensores, nomeadamente o MOS #3 e o eletroquímico #5 apresentaram elevadas eficiências de recolha de dados (> 85%) mas correlações com os métodos de referência muito baixas ($R^2=0,10$ e $R^2=0,17$), levando a concluir que existe a possibilidade de interferências nos dois sensores ou falta de afinação no tratamento de dados.

As constatações anteriores levam a afirmar que, para o poluente em análise, nenhum dos sensores têm características ótimas. Embora os microsensores que se apresentam no 1º quadrante sejam os MOS #1 e #2, o que mais se aproximou do comportamento ideal através da correlação com o método de referência foi o sensor eletroquímico #4.

Matéria Particulada:

Durante a campanha de monitorização da qualidade do ar em Aveiro, de todas as equipas analisadas na presente dissertação, apenas duas recorreram a contadores ópticos de partículas para a monitorização de PM10 e PM2,5 e não foram efetuadas medições destes poluentes com outras tipologias de sensores.

Para as PM10 e PM2,5 os dados em bruto retirados dos microsensores foram convertidos para médias diárias, sendo esta a base de referência da legislação em vigor. Além disso, para garantir que os sensores ficariam a amostrar durante todo o período da campanha de monitorização, a equipa 1 decidiu reiniciar automaticamente os seus equipamentos (OPC #1 e OPC #2) com um determinado intervalo de tempo, fazendo com que não fossem recolhidos dados nesses mesmos instantes. A falta de dados em vários minutos fez com que a agregação de dados não cumprisse o requisito mínimo de 75% dos valores necessários para o cálculo de média de concentração estabelecido na legislação, tendo sido estabelecido o critério mínimo de 65% de dados para o seu cálculo. Por outro lado, a equipa 4 não teve esse problema sendo que a agregação de dados foi realizada de acordo com os requisitos estipulados na legislação.

Tendo em consideração que a campanha teve no total 337 horas de amostragem, para o cálculo da eficiência de recolha de dados através das médias diárias, foi considerado um total de 14 dias de amostragem. A eficiência de recolha de dados será o número de dias com médias de concentração previamente validadas sobre o total de dias de amostragem, em percentagem.

Partículas PM10

Na Figura 47 é apresentada a variação temporal das concentrações médias diárias de PM10, calculadas recorrendo aos dados obtidos pelos microsensores comparativamente ao método equivalente de radiação beta.

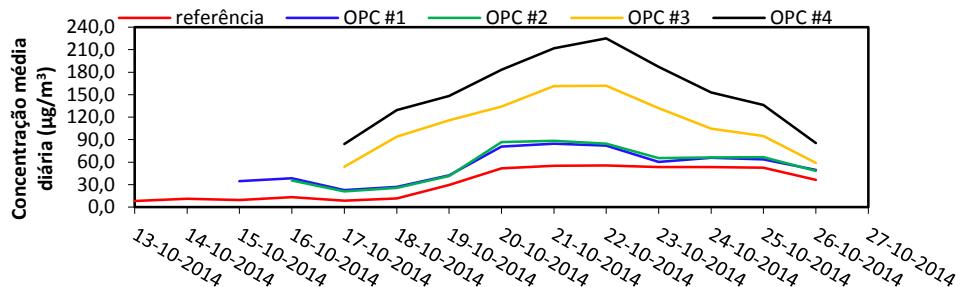


Figura 47 – Distribuição temporal das médias diárias para o PM10 medidos pelo equipamento a operar com o método equivalente e pelos diferentes sensores.

Observando as linhas de variação da concentração média diária dos contadores óticos de partículas e do analisador equivalente ao método de referência verifica-se que todos os sensores de baixo custo apresentam valores de concentração bastante superiores aos de referência. No entanto, os resultados obtidos através da monitorização efetuada com o OPC #1 e OPC #2 no período de 15 a 26 de outubro de 2014, embora com concentrações um pouco mais elevadas, apresentam uma variação semelhante aos resultados obtidos pelo método equivalente. Por sua vez, de 17 a 26 de outubro, o comportamento observado para os sensores OPC #3 e OPC #4, comparativamente ao método equivalente, apresenta diferenças mais acentuadas do que os dois primeiros, quer ao nível da variação da concentração, quer no que diz respeito aos valores obtidos que apresentaram uma ordem de grandeza bastante superior ao esperado.

Através da Figura 47 os sensores que parecem apresentar melhores resultados comparativamente ao método equivalente são o OPC #1 e #2, tendo uma melhor capacidade de reagir corretamente às concentrações de PM10 presentes no ar ambiente.

Na Figura 48 encontram-se representados *box plots* com *whiskers* que mostram diversos parâmetros estatísticos, expressos em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, calculados quer para o analisador a operar com o método equivalente quer para os microsensores de monitorização de PM10.

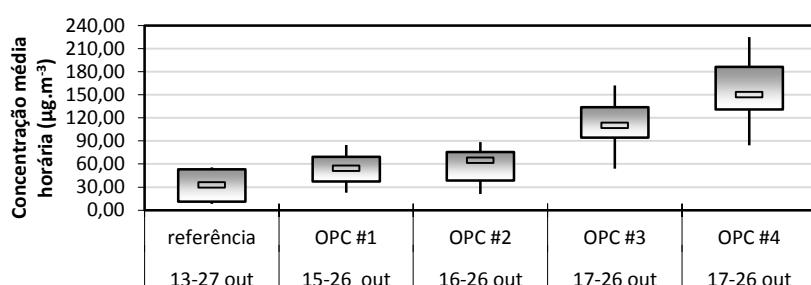


Figura 48 – Parâmetros estatísticos para as PM10: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A monitorização de PM10 recorrendo ao método equivalente mostrou que a concentração média deste poluente no ar ambiente, durante todo o período da campanha, foi em média $32 \pm 21 \mu\text{g.m}^{-3}$. A mediana das concentrações registadas foi de $33 \mu\text{g.m}^{-3}$ e 75% das concentrações deste poluente encontram-se abaixo dos $53 \mu\text{g.m}^{-3}$. O valor máximo atingido foi de $56 \mu\text{g.m}^{-3}$ e o mínimo verificado assumiu um valor de aproximadamente $8 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Ao analisar a secção dos *box plots* com *whiskers* representativos das concentrações registadas pelos quatro contadores óticos de partículas verifica-se uma discrepância acentuada entre os parâmetros estatísticos calculados para cada uma das equipas.

Os sensores da equipa 1, nomeadamente o OPC #1 e #2, não variam muito entre si e, apesar de apresentarem resultados diferentes dos do método equivalente, são os que se assemelham mais a este. Assim, as concentrações médias de PM10 registadas pelo OPC #1 e #2 foram de $54 \pm 22 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $57 \pm 24 \mu\text{g.m}^{-3}$, respetivamente. Por sua vez, a mediana assumiu um valor de $55 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $65 \mu\text{g.m}^{-3}$ e três quartos das concentrações medidas situam-se abaixo dos 70 e $76 \mu\text{g.m}^{-3}$. Os valores máximos atingiram valores de $85 \mu\text{g.m}^{-3}$ no OPC #1 e $89 \mu\text{g.m}^{-3}$ no #2 enquanto os mínimos verificados rondaram os $22 \mu\text{g.m}^{-3}$ em ambos os sensores.

Por outro lado, os parâmetros estatísticos para as PM10 calculados recorrendo aos sensores da equipa 2 variam entre si e são bastante diferentes do método equivalente. As concentrações médias registadas pelo OPC #3 e #4 foram de $111 \pm 38 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $158 \pm 48 \mu\text{g.m}^{-3}$, respetivamente. A mediana situa-se aproximadamente nos $110 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ e três quartos das concentrações medidas encontram-se abaixo dos 134 e $186 \mu\text{g.m}^{-3}$. Os valores máximos atingiram valores de $162 \mu\text{g.m}^{-3}$ no OPC #3 e $225 \mu\text{g.m}^{-3}$ no #4 enquanto os mínimos verificados rondaram os $54 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $84 \mu\text{g.m}^{-3}$ em ambos os sensores.

A Figura 49 mostra a correlação existente entre os resultados obtidos pelo método equivalente e pelos sensores de baixo custo para a monitorização de PM10 comparativamente à eficiência de recolha de dados.

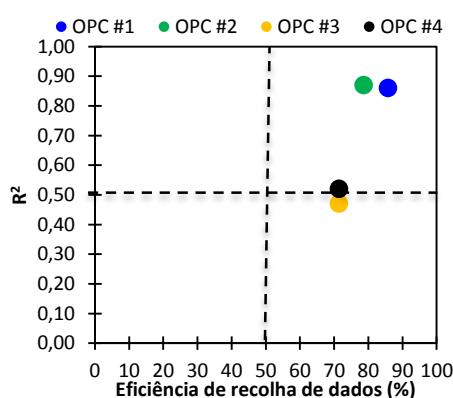


Figura 49 - Correlação dos microsensores com o método equivalente vs. eficiência de recolha de dados para as PM10.

Da análise da Figura 49 verifica-se que para as PM10, apesar dos sensores utilizados funcionarem com base no mesmo princípio de medição, os que apresentaram uma melhor correlação com o método equivalente foram os utilizados pela equipa 1. Estes sensores

apresentaram tanto uma elevada eficiência de recolha de dados ($> 79\%$) como uma correlação forte com o método de referência, revelando coeficientes de determinação elevados ($R^2 \approx 0,90$). Por sua vez, os sensores da equipa 4 apresentaram resultados menos bons e semelhantes, sendo que as suas eficiências de recolha de dados rondaram os 71% e as correlações obtidas com o método de referência foram aceitáveis ($R^2 \approx 0,50$).

As constatações anteriores levam a afirmar que, para o poluente em análise, os sensores da equipa 1 apresentam um comportamento mais em conformidade com o método equivalente.

É de notar que, embora os sensores utilizados na monitorização de PM10 operem segundo a mesma tecnologia, existe um algoritmo implementado no próprio equipamento assim como um algoritmo para o tratamento de dados extraídos dos microsensores que são desenvolvidos por cada uma das equipas, explicando as diferenças encontradas entre as diferentes equipas.

Partículas PM_{2,5}

Na Figura 50 é apresentada a variação temporal das concentrações médias diárias de PM_{2,5}, calculadas recorrendo aos dados obtidos pelos microsensores comparativamente ao método equivalente de radiação beta.

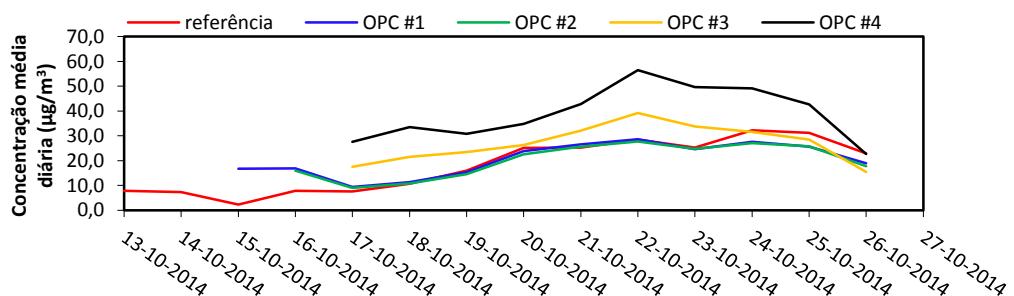


Figura 50 – Distribuição temporal das médias diárias para o PM_{2,5} medidos pelo equipamento a operar com o método de equivalente e pelos diferentes sensores.

Observando as linhas de variação da concentração média diária dos contadores ópticos de partículas e do método equivalente, verifica-se que os resultados obtidos através da monitorização efetuada com o OPC #1 e OPC #2, no período de 15 a 26 e 16 a 26 de outubro respetivamente, embora nos primeiros dois dias de monitorização demonstrem concentrações um pouco mais elevadas, apresentam uma variação semelhante aos resultados obtidos pelo método equivalente. Por sua vez, de 17 a 26 de outubro, o comportamento observado para os sensores OPC #3 e OPC #4, com mais evidência no #4, comparativamente ao método equivalente, apresentam diferenças mais acentuadas do que os dois primeiros, quer ao nível da variação da concentração ao longo do tempo, quer no que se refere aos valores de concentração mais elevados.

Em suma, os sensores que apresentam melhores resultados comparativamente ao método equivalente são o OPC #1 e #2, tendo uma melhor capacidade de reagir corretamente às concentrações de PM_{2,5} presentes no ar ambiente ao longo do tempo.

Na Figura 51 encontram-se representados *box plots* com *whiskers* que mostram diversos parâmetros estatísticos, expressos em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, calculados quer para o analisador a operar com o método equivalente quer para os microsensores de monitorização de PM2,5.

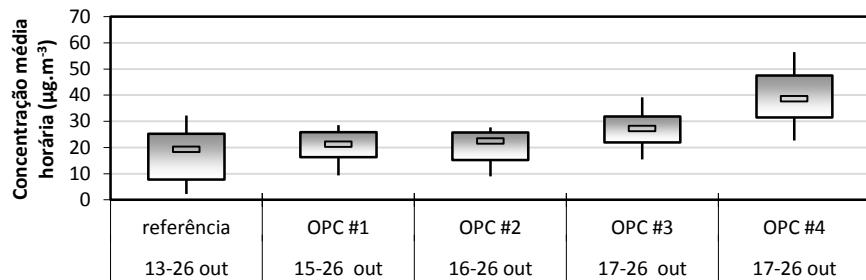


Figura 51 – Parâmetros estatísticos para as PM2,5: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A monitorização de PM2,5 recorrendo ao método equivalente mostrou que a concentração média deste poluente no ar ambiente, durante todo o período da campanha, foi em média $18 \pm 10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. A mediana das concentrações registadas foi de $19 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e 75% das concentrações deste poluente encontram-se abaixo dos $25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. O valor máximo atingido foi de $32 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e o mínimo verificado assumiu um valor de aproximadamente $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Ao analisar a secção dos *box plots* com *whiskers* representativos das concentrações registadas pelos quatro contadores ópticos de partículas verifica-se uma pequena variação nos parâmetros estatísticos calculados para cada uma das equipas.

Os sensores da equipa 1, nomeadamente o OPC #1 e #2, praticamente não variam entre si e apresentam resultados semelhantes aos obtidos através do método equivalente. Assim, as concentrações médias de PM2,5 registadas por estes sensores foram de $20 \pm 7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Por sua vez, a mediana assumiu um valor de aproximadamente $22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e três quartos das concentrações medidas situam-se abaixo dos $26 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. O valor máximo atingiu os $29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e o mínimo foi de aproximadamente $9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Por outro lado, os parâmetros estatísticos para as PM2,5 calculados recorrendo aos sensores da equipa 2 variam entre si e demonstraram ser ligeiramente diferentes do método equivalente. As concentrações médias registadas pelo OPC #3 e #4 foram de $27 \pm 8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e $39 \pm 11 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respetivamente. As medianas encontram-se aproximadamente nos valores das médias registadas para cada sensor e três quartos das concentrações medidas encontram-se abaixo dos 32 e $48 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Os valores máximos atingiram valores de $39 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ no OPC #3 e $56 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ no #4 enquanto os mínimos verificados foram de $16 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e $23 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respetivamente.

A Figura 52 demonstra a correlação existente entre os resultados obtidos pelo método equivalente e pelos sensores de baixo custo para a monitorização de PM2,5 comparativamente à eficiência de recolha de dados.

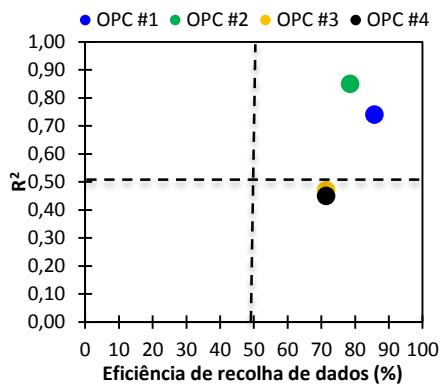


Figura 52 – Correlação dos microsensores com o método de referência vs. eficiência de recolha de dados para as PM2,5.

Para a monitorização de PM2,5, apesar dos sensores utilizados funcionarem com base no mesmo princípio de medição, os que apresentaram uma melhor correlação com o método equivalente foram os utilizados pela equipa 1. Estes sensores apresentaram tanto uma elevada eficiência de recolha de dados ($\eta_{OPC\#1}=79\%$ e $\eta_{OPC\#2}=86\%$) como uma correlação forte com o método de referência revelando coeficientes de determinação elevados ($R^2_{OPC\#1}=0,75$ e $R^2_{OPC\#2}=0,85$). Por sua vez, os sensores da equipa 4 apresentaram resultados menos bons e semelhantes, tanto no que diz respeito às eficiências de recolha de dados ($\eta=71\%$), como às correlações obtidas com o método de referência, que se revelaram aceitáveis ($R^2 \approx 0,50$).

As constatações anteriores levam a afirmar que, para o poluente em análise, os sensores da equipa 1 apresentam um comportamento mais em conformidade com método equivalente.

Assim como para os sensores de PM10, os sensores utilizados para a monitorização de PM2,5 operam segundo a mesma tecnologia, existindo também um algoritmo implementado no próprio equipamento assim como um algoritmo para o tratamento de dados extraídos dos microsensores que são desenvolvidos por cada uma das equipas, explicando as diferenças encontradas entre as diferentes equipas.

Capítulo IV. Protocolo de avaliação de sensores de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar

4.1. Enquadramento

Os microsensores de monitorização da qualidade do ar foram identificados como dispositivos de medição emergentes para “medições indicativas” regulamentadas na Diretiva de Qualidade do Ar. Este documento legislativo permite usar medições indicativas sem restrições nas zonas onde o limiar de avaliação superior não é excedido enquanto permitem uma redução de 50% das medições mínimas de referência onde este limiar é excedido. No entanto, apesar deste dispositivo legal não especificar qualquer método indicativo, requer demonstração quanto ao cumprimento do Objetivo da Qualidade de Dados (DQO), sendo cerca de duas vezes menos rigoroso do que o dos métodos de referência. O DQO é definido como uma incerteza relativa expandida. Uma vez que a Diretiva Quadro não dá qualquer orientação para esta demonstração, numa fase final e tendo em consideração a campanha experimental de monitorização da qualidade do ar, inserida na Ação COST TD1105, decidiu-se elaborar um protocolo para a avaliação desta tipologia de equipamentos.

Deve notar-se que, no âmbito deste trabalho, os sensores referenciados não foram alvo de nenhum tipo de testes laboratoriais ou pré-calibrações formais.

O protocolo de avaliação sugerido tem por base a metodologia definida por Spinelle *et. al.* (2013).

4.2. Protocolo de avaliação de sensores de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar

Numa primeira fase, o protocolo de avaliação do funcionamento de microsensores requer a identificação do sensor, fabricante e fornecedor, modelo, placa de deteção, fonte de energia, aquisição, processamento e tratamento de dados e outras informações relevantes relativas, por exemplo, à caixa de proteção e/ou suporte do sensor. Em seguida, a seleção e análise do microambiente (áreas urbanas, rurais ou suburbanas para locais de monitorização de fundo, tráfego ou industrial) no qual se pretende utilizar o sensor permite estimar a gama de operação do sensor, tendo em consideração a possível abundância de interferências gasosas, da temperatura média e da humidade relativa causadas pela exposição. Posteriormente, deve ser recolhida toda a informação existente relativa à sensibilidade, seletividade (interferências conhecidas), estabilidade e dados de validação do sensor, se disponível deve ser ainda incluída uma equação modelo que descreva as respostas do sensor de acordo com os parâmetros interferentes.

De acordo com o grau de conhecimento da equação modelo, utilizada para os diferentes microsensores, o objetivo do protocolo de avaliação pode ser diferente. Podendo distinguir-se entre:

- Sensores que se comportam como uma caixa negra: os resultados de todos os procedimentos do protocolo podem ser usados para estimar diretamente a incerteza de medição, induzida pela variação de parâmetros interferentes, ou posteriormente ser desenvolvida uma função de correção para compensar estes efeitos.
- Sensores para os quais apenas é conhecida uma equação modelo com a qual se calcularão as respostas do sensor: os resultados dos testes são utilizados para estimar a incerteza após o ajuste dos coeficientes da equação modelo.
- Nada se sabe sobre a relação entre as respostas do sensor e as concentrações do gás-alvo. Neste caso, os resultados dos testes são usados para construir uma equação modelo e para estimar a incerteza de medição resultante.

É necessário um sistema dinâmico para gerar concentrações conhecidas de um gás a ser testado. Para testar vários sensores simultaneamente deve-se recorrer a uma câmara de exposição de materiais inertes. Deve ser possível medir, controlar e alterar a taxa de fluxo de ar na câmara bem como as concentrações do gás-alvo, temperatura, humidade relativa e qualquer interferência gasosa ou particulada adicionada. Todos os parâmetros devem ser controlados independentemente de modo a evitar o efeito de variáveis não controladas nas respostas dos sensores. A avaliação dos sensores deverá depender apenas da comparação entre as respostas dos sensores e as medições de referência, excluindo os dados calculados a partir do sistema de produção de misturas de gás.

O tempo de resposta dos sensores é avaliado como 90% do valor final estável, quando a concentração do gás-alvo muda de 0 para 80% da gama. Este tempo é usado para definir a duração de todos testes do protocolo e para verificar se o sensor consegue alcançar estabilidade dentro do tempo médio.

Posteriormente, é realizada uma pré-calibração do sensor a vários níveis de concentração ao longo de toda a gama de medição, com condições de exposição médias. O objetivo desta calibração é eliminar qualquer tendência na temperatura média e humidade relativa e estabelecer um projeto da equação modelo se necessário.

A repetibilidade e os desvios a curto e longo prazo do sensor são determinados através do cálculo do desvio padrão dos valores obtidos pelo sensor para 3 períodos médios consecutivos, 3 dias consecutivos, 2 semanas e durante 3 meses de uso, respectivamente. A *histerese* é avaliada pela repetição consecutiva da experiência de pré-calibração alternando entre uma rampa crescente, rampa decrescente e novamente rampa crescente de concentrações de poluente a ser testado. A *repetibilidade* impõe limites na precisão da calibração. A *estabilidade a curto prazo* é utilizada para definir um tempo máximo entre testes semelhantes. Se forem identificadas tendências no desvio a longo prazo, uma histerese significativa ou interferências, estes parâmetros podem ser incluídos na equação modelo ou tratados como fontes de incerteza.

O passo seguinte passa pela identificação de interferências significativas. Os testes são realizados um de cada vez com uma concentração de gás-alvo média e com todas variáveis interferentes mantidas constantes. A temperatura deve ser testada entre uma média de -10°C e +10°C com um intervalo de 10°C enquanto a humidade deve variar entre uma média de -20% a +20% com um fator de 20%. A resposta do sensor também é testada recorrendo a ar filtrado, ar de laboratório e ar ambiente. As interferências gasosas são testadas em dois níveis, nomeadamente a nível zero e a valores médios representativos do microambiente selecionado. Para alguns sensores deverão ainda ser testados parâmetros como a pressão ambiente, fonte de energia e velocidade do vento.

Finalmente são elaboradas experiências para validar/modelar; os níveis de concentrações da experiência de pré-calibração são testados a 3 temperaturas (uma média de -10°C, mediana e uma média de +10°C), 3 a níveis de humidade relativa (uma média de -20%, mediana e uma média de +20%) e a 2 níveis de qualquer parâmetro que se verifique significativo (nível 0 e o seu valor médio no microambiente selecionado). A incerteza de medição no laboratório é estimada com base nos resultados obtidos através dos testes realizados, avaliando as diferenças entre os valores do sensor de caixa preta e as medições de referência ou pela aplicação da lei de propagação de erro se existir uma equação modelo. O sensor é rejeitado quando a incerteza de laboratório for superior ao DQO estabelecido na legislação em vigor, de acordo com cada poluente.

A seleção do local de teste mais apropriado para a aplicação pretendida do sensor é realizada tendo em consideração as suas condições de exposição. Deve ser realizado, no mínimo, um teste de três meses, devendo incluir períodos representativos das condições extremas prováveis de serem encontradas nos microambientes selecionados para a aplicação do sensor. Os locais de monitorização devem estar equipados com métodos de medição de referência para os poluentes de interesse e variáveis interferentes. A incerteza é calculada comparando os resultados do sensor com as medições de referência usando a metodologia do guia para demonstração de equivalência de métodos de medição. Um sensor de gás é aceite como método indicativo se a incerteza não exceder o DQO.

Em suma, o objetivo da avaliação dos microsensores é determinar as incertezas das medições de laboratório e de campo e comparar estas incertezas com o DQO estabelecido na Diretiva de Qualidade do Ar para métodos indicativos. Os DQOs correspondem a incertezas expandidas relativas de 30% para ozono e benzeno, 25% para os óxidos de azoto, dióxido de enxofre e monóxido de carbono e 50% para a matéria particulada.

Quando não se consegue cumprir os objetivos de qualidade de dados, a aplicação do protocolo continua a ser de interesse visto o método de cálculo produzir uma estimativa completa das incertezas de laboratório e de campo que podem ser utilizadas para avaliar o desempenho de outros sensores.

Na Figura 53 é apresentado um esquema representativo do protocolo de avaliação de sensores de baixo custo elaborado.

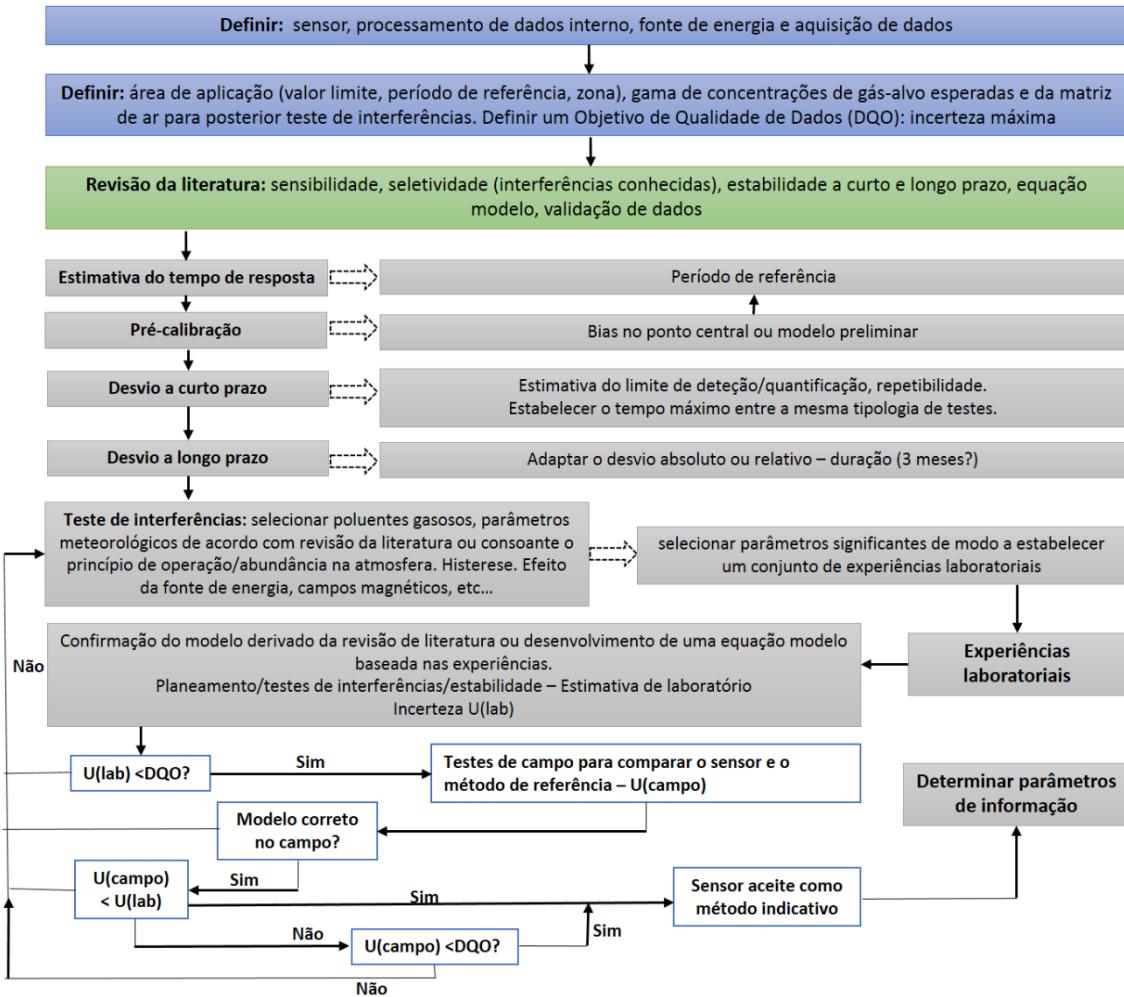


Figura 53 – Protocolo de avaliação dos sensores (adaptado de Spinelle et. al, 2013).

Capítulo V. Conclusões e recomendações

5.1. Conclusões

O aumento da consciencialização da população relativamente aos problemas de qualidade do ar, combinado com o desenvolvimento de novas tecnologias de sensores de baixo custo, permitiu a adoção de novas abordagens no que se refere à monitorização da qualidade do ar.

Adotar métodos de baixo custo para a monitorização da qualidade do ar pode representar uma solução para superar a falta de cobertura espacial, verificada na utilização de métodos de referência. No entanto estes equipamentos de monitorização da qualidade do ar devem ser colocados em paralelo com analisadores de referência em campanhas experimentais, de modo a permitir a avaliação da sua fiabilidade e incerteza.

De acordo com a revisão da literatura, a maioria dos sensores de qualidade de ar foram testados sob condições laboratoriais, e os seus desempenhos variam, mas no geral podem ser considerados bem-sucedidos. No entanto, as condições de laboratório não representam necessariamente as condições do mundo real. O número de estudos em condições ambientais reais, com fontes de emissão reais e cenários meteorológicos é escasso e, os resultados obtidos até agora não são tão promissores como no caso dos testes laboratoriais. Existem grandes divergências entre os dados dos sensores de baixo custo e os métodos de referência, e até entre diferentes unidades do mesmo tipo de sensor.

Através dos resultados obtidos pelos analisadores de referência para a campanha de monitorização inserida na Ação COST TD1105, concluiu-se que as condições meteorológicas foram determinantes nas concentrações registadas dos vários poluentes. Uma vez que a dispersão de poluentes numa atmosfera estável é suprimida, a ausência de chuva e a presença de condições de baixa intensidade de vento na segunda semana da campanha de monitorização, em oposição às condições meteorológicas observadas na primeira semana, foram responsáveis por um aumento das suas concentrações.

Quanto às fontes identificadas como principais responsáveis pelos níveis mais elevados dos poluentes monitorizados deve referir-se o tráfego rodoviário presente nas imediações do local de monitorização e, especificamente no caso das partículas PM10, as elevadas concentrações medidas durante a segunda semana da campanha experimental terão resultado não só do tráfego automóvel como do transporte de poeiras do norte de África.

Da análise efetuada aos resultados obtidos pelos sensores de baixo custo, verificou-se que os microsensores eletroquímicos são muito mais precisos comparativamente aos microsensores baseados em óxidos metálicos. Os sensores eletroquímicos apresentaram correlações fortes com os métodos de referência para diversos poluentes, mostrando a sua empregabilidade na monitorização da qualidade do ar. Os resultados obtidos pelos sensores MOS com as devidas correções em laboratório antes de aplicar no campo poderiam alcançar também resultados promissores, melhores correlações com os métodos de referência, para aplicação na monitorização da qualidade do ar. Por sua vez, os resultados obtidos pelos contadores óticos de

partículas foram satisfatórios, contudo poderiam ser melhorados quer pelo modo de amostragem, quer pelo método de tratamento de dados aplicado.

As alterações da temperatura e humidade relativa influenciaram a disparidade na resposta de sensores. Esta disparidade já era esperada devido à natureza do mecanismo de deteção utilizada em sensores de baixo custo. As membranas de deteção de óxidos metálicos e outras eletroquímicas têm propriedades físicas que necessitam parâmetros operacionais relativamente estáveis para continuarem eficazes. Assim, existiram uma série de sensores que falharam em condições extremas de humidade e temperatura.

No que se refere a interferências de outros poluentes, observou-se uma grande capacidade dos sensores responderem à presença de um co-poluente, produzindo uma resposta de interferência. Assim, verificou-se que alguns dos microsensores em estudo, sobretudo MOS, são suscetíveis à presença de outros poluentes.

Os resultados apresentados neste trabalho e evidenciados na revisão de literatura sugerem que atualmente a comparabilidade entre os dados obtidos através de sensores de baixo custo e dados de referência não é o ideal para a maioria dos poluentes gasosos. No entanto, mesmo que os resultados não sejam considerados inteiramente comparáveis com os dados de referência, os parâmetros que apresentaram melhores resultados foram as partículas e o CO.

Verificou-se que os microsensores analisados neste trabalho não conseguem produzir dados com a mesma qualidade dos métodos de referência, sendo necessário continuar a aprofundar conhecimentos e fazer investigação nesta área, principalmente recorrendo à realização de campanhas experimentais de monitorização da qualidade do ar. No entanto, apesar da qualidade inferior dos dados, estas tecnologias podem ser empregues em grande número de localizações em simultâneo, permitindo elaborar uma avaliação qualitativa da exposição e fazer um mapeamento da poluição em ambientes urbanos.

Importa ainda referir que os sensores comerciais a operar com as mesmas tecnologias por vezes apresentam resultados bastante díspares. Tal facto pode estar diretamente relacionado com o desenvolvimento distinto que as empresas, instituições e universidades aplicam aos seus microsensores. Neste trabalho, apesar de não se poder revelar a identidade das equipas participantes, verificou-se que existem microsensores comerciais a operar com a mesma tecnologia com desempenhos diferentes entre si. A seleção destes equipamentos está obviamente associada ao seu desempenho. Daí a importância da divulgação deste exercício bem como de exercícios semelhantes, permitindo perceber quais os sensores mais adequados a comprar.

Uma vez que existe uma variação elevada nos resultados obtidos pelos microsensores, as análises efetuadas, entre dados de equipas e entre os poluentes medidos, mostraram ser complementares e fundamentais para se conseguir apurar quais os microsensores com um maior potencial de aplicação e identificar possíveis melhorias a aplicar, estabelecendo o protocolo de avaliação para os microsensores. É fundamental destacar a relevância de calibrar os sensores e do pré-processamento dos dados como requisitos para obter uma correlação aceitável entre sensores e equipamento de referência.

Embora os resultados obtidos tenham sido muito variáveis, há fortes evidências de que os sensores testados têm aplicação imediata para uma ampla gama de aplicações ambientais. É necessário obter dados informativos de qualidade do ar e não se deve menosprezar o valor de utilizar estes dispositivos para obter uma compreensão geral da qualidade do ar local. Dito isto, os problemas observados com os sensores relativamente a protocolos de comunicação, armazenamento de dados, gama de medição, condições ambientais e especificidade da resposta, entre outras, não devem ser ignorados e sim corrigidos.

5.2. Recomendações

Os sensores utilizados na campanha experimental não foram alvo de calibração prévia ou testes laboratoriais de modo a determinar a sua adequação para o local onde foram aplicados, sendo esta uma etapa crucial na verificação de desempenho destas novas tecnologias de monitorização. Assim, num próximo trabalho seria conveniente fazer a série de testes estabelecida no protocolo incluindo a pré-calibração e a verificação da adequação dos sensores para o caso de estudo.

Para uma melhor avaliação dos resultados obtidos pelos microsensores durante a campanha de monitorização de qualidade do ar, a metodologia adotada no tratamento de dados deveria ter sido semelhante para todas as equipas. No entanto, devido ao número elevado de equipas cada uma destas ficou responsável pelo tratamento dos próprios dados, enviando somente os resultados finais sem indicação das equações de conversão utilizadas bem como falta de identificação entre dados de concentração não amostrados ou eliminados. Tal facto pode ter influenciado quer negativamente, quer positivamente os resultados. Para um próximo trabalho a realizar em consórcio seria ideal estabelecer previamente uma metodologia comum a todas as equipas, de forma a eliminar a ocorrência de falhas na análise de resultados.

Seria interessante aprofundar a análise realizada no presente trabalho através de estudos estatísticos mais aprofundados, nos quais se poderiam incluir análises por episódios, isolando determinados períodos da campanha conforme a variação de possíveis parâmetros interferentes. Esta análise iria permitir aprofundar conhecimentos quanto ao funcionamento dos microsensores em estudo e determinar as condições ideais a que se podem submeter, sendo ainda possível com estudos posteriores alterar os sensores (por exemplo os seus materiais) de modo a melhorar o seu funcionamento conforme a finalidade que se pretenda.

Bibliografia

AIR MONITORS (2015). **Air Monitors** – AQMesh. [Consult. 23 abr. 2015]. Disponível na internet: <URL: <http://www.airmonitors.co.uk/aqmesh>>

AIR QUALITY EGG (2015). **Air Quality Egg**: community-led sensing network. [Consult. 23 abr. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://airqualityegg.com/>>

ALEIXANDRE, Manuel; GERBOLES, Michel - Review of Small Commercial Sensors for Indicative Monitoring of Ambient Gas. **Chemical Engineering Transactions**. ISSN: 19749791. 30 (2012), 169–174. doi: 10.3303/CET1230029.

ALPHASENSE (2015). **Alphasense Application Note**: AAN 301-04 - Introduction to Photolonisation Detection (PID). [Consult. 25 mar. 2015]. Disponível na internet: <URL:http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_301-04.pdf>

APA (2015). **Qualidade do Ar Ambiente**. [Consult. 19 jan. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=316>>.

AZAD, A.M.; AKBAR, S.A.; MHAISALKAR, S.G.; BIRKEFELD, L.D.; GOTO, K.S. - Solid-State Gas Sensors: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**. ISSN: 00134651. 139:12 (1992), 3690–3704. doi: 10.1149/1.2069145.

BELL, M.; GALATIOTO, F.; HILL, G.; HODGES, N.; NEASHAM, J.; NEASHAM, P.; JACKMAN, G.; ROSE, P.; VINCENT, N.; JONES, P.; FARRELL, P. - Application of low cost pervasive monitoring to validate models and assess performance of ITS technology implemented to improve the environment. Lyon: **8th ITS European Congress**, 2011.

BLONDEAU, P.; IORDACHE, V.; POUPARD, O.; GENIN, D.; ALLARD, F. - Relationship between outdoor and indoor air quality in eight French schools. **Indoor Air**. ISSN: 09056947. 15:1 (2005), 2–12.

BORREGO, C.; MIRANDA, A.I.; SOUSA, S. - **Avaliação da Qualidade do Ar da Região Norte: uma perspetiva histórica, 2000 - 2007**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2010. AMB-QA-04/2010.

BORREGO, C.; NEUPARTH, N.; CARVALHO, A.C.; CARVALHO, A.; MIRANDA, A.I.; COSTA, A.M.; MONTEIRO, A.; MARTINS, H.; CORREIA, I.; FERREIRA, J.; AMORIM, J.H.; MARTINS, J.; PINTO, J.R.; SANTOS, J.; SILVA, J.V.; VALENTE, J.; SIMÕES, L.; LOPEZ, M.; TCHEPEL, O.; CASCÃO, P.; DA MATA, P.L.; MARTINS, P.; SANTOS, P.; TAVARES, R.; NUNES, T.; MARTINS, V. - **A saúde e o ar que respiramos - um caso de estudo em Portugal**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008. ISBN: 978-972-31-1259-7.

BURKART, J.; STEINER, G.; REISCHL, G.; MOSHAMMER, H.; NEUBERGER, M.; HITZENBERGER, R. - Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and

OPC1.109) under urban aerosol conditions. **Journal of Aerosol Science**. ISSN: 00218502. 41:10 (2010), 953–962. doi: 10.1016/j.jaerosci.2010.07.007.

CAMMOBSENS (2015). **Cambridge Mobile Urban Sensing**. [Consult. 10 jun. 2015]. Disponível na internet:
<URL:
http://www.escience.cam.ac.uk/mobiledata/?goback=%2Egde_4263048_member_107590732
>

CASTELL, N.; VIANA, M.; MINGUILLÓN, M. C.; GUERREIRO, C.; QUEROL, X. - **Real-world application of new sensor technologies for air quality monitoring**. Bilthoven: European Topic Centre On Air Pollution and Climate Change Mitigation, 2013.

CENTRE FOR ATMOSPHERIC SCIENCE (2015). **Optical Particle Counters**. [Consult. 25 mar. 2015]. Disponível na internet:
<URL:<http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/opc/>>

CITI-SENSE-MOB (2015). **About Citi-Sense-MOB**. [Consult. 10 jun. 2015]. Disponível na internet:
<URL:<http://www.citi-sense-mob.eu>>

Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro: transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva nº 2008/50/CE e a Diretiva nº 2004/107/CE, estabelecendo o regime da avaliação e gestão da qualidade do ar.

Decreto-Lei n.º 43/2015, de 27 de março: Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro.

Diretiva 2008/50/CE, de 21 de Maio: relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.

EEA, European Environment Agency - **Air quality in Europe: 2014 report**. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. ISBN: 978-92-9213-490-7.

EN 14212:2012 “Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence”

EN 14211:2012 “Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence”.

EN 14625:2012 “Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry”

EN 14626:2012 “Ambient air – Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy”

EN 12341:2014 “Ambient air – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM2.5 mass concentration of suspended particulate matter”

EPA, United States Environmental Protection Agency - **Air Sensor Guidebook**. 2014. doi: 600/R-14/159.

EPA (2015). **Overview of Greenhouse Gases: Carbon Dioxide Emissions**. [Consult. 18 jan. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/co2.html>>

EUNETAIR (2014). **COST Action TD1105**: European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability – EuNetAir. [Consult. 15 nov. 2014]. Disponível na internet: <URL:<http://www.eunetair.it/>>.

EVERYAWARE, Enhance Environmental Awareness through Social Information Technologies – **Report on: Sensor selection, calibration and testing; EveryAware platform; smartphone applications**. Itália, 2012.

EVERYAWARE (2015a). **The EveryAware Project** – Enhance Environmental Awareness through Social Information Technologies. [Consult. 10 jun. 2015]. Disponível na internet: <URL: <http://www.everyaware.eu/>>

EVERYAWARE (2015b). **EveryAware Overview, AirProbe** – Enhance Environmental Awareness through Social Information Technologies. [Consult. 10 jun. 2015]. Disponível na internet: <URL: <http://cs.everyaware.eu/event/overview>>

FERREIRA, J. C. - **Relação Qualidade do Ar e Exposição Humana a Poluentes Atmosféricos**. Tese apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção de Grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2007.

FRANÇA, T. A. G., - **Avaliação da qualidade do ar no Arquipélago da Madeira**. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2011.

FUTURE CITIES PROJECT (2015a). **Future Cities Project** – Units of environmental sensors installed in the city center. [Consult. 15 jul. 2015]. Disponível na internet: <URL: <http://futurecities.up.pt/site/units-of-environmental-sensors-installed-in-the-city-center/>>

FUTURE CITIES PROJECT (2015b). **Future Cities Project** – Porto Living Lab, an ecosystem for the future. [Consult. 15 jul. 2015]. Disponível na internet: <URL: <http://www.cedt.eu/projects/details.php?id=13>>

GALATIOTO, F.; BELL, M.C.; HILL, G. - Understanding the characteristics of the microenvironments in urban street canyons through analysis of pollution measured using a novel pervasive sensor array. **Environ. Monit. Assess.** 186:11 (2014), 7443–7460. doi: 10.1007/s10661-014-3939-7.

GERBOLES, M.; BUZICA, D. - **Evaluation Of Micro-Sensors To Monitor Ozone In Ambient Air.** Luxemburgo: Publications Office of the European Union, 2009. ISBN: 978-92-79-11104-4. doi: 10.2788/5978.

GERBOLES, M.; FUMAGALLI, I.; LAGLER, F.; YATKIN, S. - **Field evaluation of NanoEnvi microsensors for O₃ monitoring.** Luxemburgo: Publications Office of the European Union, 2012. ISBN: 978-92-79-22682-3. doi: 10.2788/44968.

GIBBONS, R.D.; COLEMAN, D.E. - **Statistical Methods for Detection and Quantification of Environmental Contamination.** 1^a ed. New York: Wiley-Interscience, 2001. ISBN: 978-0-471-25532-1.

IGE, Instituto Geográfico do Exército - **Carta militar de Portugal: folha 185.** Lisboa, 2001. ISBN: 972-765-073-2.

INE, Instituto Nacional de Estatística I.P. - **Censos 2011 Resultados Definitivos - Região Centro.** Lisboa, 2012. ISBN: 978-989-25-0184-0.

INSTITUTO DO AMBIENTE - **Demonstração de equivalência entre o método gravimétrico de referência para partículas PM10 e o método automático por radiação β.** Lisboa, 2002.

IPMA (2015a). **Enciclopedia ipma.** [Consult. 21 fev. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://www.ipma.pt/pt/enciclopedia/>>

IPMA (2015b). **Normais Climatológicas 1981–2010.** [Consult. 29 abr. 2015]. Disponível na internet: <URL: <https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/>>

ISO 10473 “Ambient air — Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium — Beta-ray absorption method”

JACQUINOT, P.; HODGSON, A. W. E.; HAUSER, P. C.; MÜLLER, B.; WEHRLI, B. - Amperometric detection of gaseous ethanol and acetaldehyde at low concentrations on an Au–Nafion electrode. **The Analyst.** ISSN: 00032654. 124:6 (1999), 871–876. doi:10.1039/a809685f.

KATULSKI, R.J.; NAMIEŚNIK, J.; STEFAŃSKI, J.; SADOWSKI, J.; WARDENCKI, W.; SZYMAŃSKA, K. - Mobile Monitoring System For Gaseous Air Pollution. **Metrology and Measurement Systems.** ISSN: 0860-8229. 17:4 (2009), 537–547. doi: 10.2478/v10178-012-0001-3.Brought.

KIDA, T.; NISHIYAMA, A.; YUASA, M.; SHIMANOE, K.; YAMAZOE, N. - Highly sensitive NO₂ sensors using lamellar-structured WO₃ particles prepared by an acidification method. **Sensors Actuators, B: Chemical.** ISSN: 09254005. 135:2 (2009), 568–574. doi:10.1016/j.snb.2008.09.056.

KNAKE, R.; HAUSER, P.C. - Sensitive electrochemical detection of ozone. **Analytica Chimica Acta.** ISSN: 00032670. 459:2 (2002), 199–207. doi: 10.1016/S0003-2670(02)00121-6.

KULARATNA, N.; SUDANTHA, B.H. - An Environmental Air Pollution Monitoring System Based on the IEEE 1451 Standard for Low Cost Requirements. **IEEE Sensors Journal**. ISSN: 1530-437X. 8:4 (2008), 415–422. doi:10.1109/JSEN.2008.917477

KUMAR, P.; JAIN, S.; GURJAR, B. R.; SHARMA, P.; KHARE, M.; MORAWSKA, L.; BRITTER, R. - New Directions: Can a “blue sky” return to Indian megacities? **Atmospheric Environment**. ISSN: 1352-2310. 71 (2013), 198–201. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.01.055

KUMAR, P.; MORAWSKA, L.; MARTANI, C.; BISKOS, G.; NEOPHYTOU, M.; DI SABATINO, S.; BELL, M.; NORFORD, L.; BRITTER, R. - The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. **Environment International**. ISSN: 0160-4120. 75 (2015), 199–205. doi:10.1016/j.envint.2014.11.019.

KUMAR, R.V.; FRAY, D.J. - Development of solid-state hydrogen sensors. **Sensors and Actuators**. ISSN: 0250-6874. 15:2 (1988), 185–191. doi: 10.1016/0250-6874(88)87007-0.

KUMAR, R. V. - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. **Elsevier**. ISSN: 0168-1273. 28 (2000), 131–185.

LAMEIRAS, H. - **Relatório da Qualidade do Ar na Região Centro 2013**. Coimbra: Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Centro, 2014.

LARSSEN, S.; SLUYTER, R.; HELMIS, C. - **Criteria for EUROAIRNET - The EEA Air Quality Monitoring and Information Network**. Copenhagen: European Environmental Agency, 1999.

LEE, D.D., LEE, D. S. - Environmental gas sensors. **IEEE Sensors Journal**. ISSN: 1530-437X. 1:3 (2001), 214–224. doi: 10.1109/JSEN.2001.954834.

LRA, Laboratório de Referência do Ambiente - **Manual de métodos e de procedimentos operativos das redes de monitorização da qualidade do ar - amostragem e análise**. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 2010a.

LRA, Laboratório de Referência do Ambiente - **Nota Técnica: Determinação do benzeno em estações de medição da qualidade do ar**. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 2011a.

LRA, Laboratório de Referência do Ambiente - **Nota Técnica: Determinação do dióxido de enxofre em estações de medição da qualidade do ar**. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 2010b.

LRA, Laboratório de Referência do Ambiente. **Nota Técnica: Determinação do dióxido de azoto e monóxido de azoto em estações de medição da qualidade do ar**. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 2011b.

LRA, Laboratório de Referência do Ambiente - **Nota Técnica: Determinação do ozono em estações de medição da qualidade do ar**. Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 2011c.

LRA - Laboratório de Referência do Ambiente - **Nota Técnica: Determinação do monóxido de carbono em estações de monitorização da qualidade do ar.** Amadora: Agência Portuguesa do Ambiente, 2013.

MACPOLL (2015). **About MACPoll** – Project description. [Consult. 10 jun. 2015]. Disponível na internet: <URL: <https://www.macpoll.eu>>

MEAD, M.I.; POPOOLA, O. A. M.; STEWART, G. B.; LANDSHOFF, P.; CALLEJA, M.; HAYES, M.; BALDOVI, J. J.; MCLEOD, M.W.; HODGSON, T. F.; DICKS, J.; LEWIS, A.; COHEN, J.; BARON, R.; SAFFELL, J. R.; JONES, R. L. - The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. **Atmospheric Environment**. ISSN: 13522310. 70 (2013), 186–203. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.060.

MESSAGE (2015). **MESSAGE** – Mobile Environmental Sensing System Across a Grid Environment. [Consult. 23 abr. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://www.commsp.ee.ic.ac.uk/~wiser/message/>>

MILTON, R.; STEED, A. - Mapping Carbon Monoxide Using GPS Tracked Sensors. **Environmental Monitoring and Assessment**. ISSN: 01676369. 124:1-3 (2007), 1–19. doi: 10.1007/s10661-006-9488-y.

MIURA, N.; LU, G.; ONO, M.; YAMAZOE, N. - Selective detection of NO by using an amperometric sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode. **Solid State Ionics**. ISSN: 01672738. 117:2 (1999), 283–290. doi: 10.1016/S0167-2738(98)00423-8.

MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J.; SLOTT, R. S.; KOLB, C. E.; GBOR, P. K.; MENG, F.; SINGH, R. B.; GALVEZ, O.; SLOAN, J. J.; ANDERSON, W. P.; TANG, X.; HU, M.; XIE, S.; SHAO, M.; ZHU, T.; ZHANG, Y. H.; GURJAR, B. R.; ARTAXO, P. E.; OYOLA, P.; GRAMSCH, E.; HIDALGO, D.; GERTLER, A. W. - Air Quality in Selected Megacities. **Journal of the Air & Waste Management Association**. ISSN: 1096-2247. 54:12 (2004), 1–73. doi:10.1080/10473289.2004.10471015

MONTEIRO, A. - **Desenvolvimento de um sistema de Avaliação e previsão da qualidade do ar para Portugal**. Tese apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção de Grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2007.

MONTEIRO, A.; MIRANDA, A.I.; BORREGO, C.; VAUTARD, R. - Air quality assessment for Portugal. **Science of the Total Environment**. ISSN: 00489697. 373:1 (2007), 22–31. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.10.014

NAGAI, T.; TAMURA, S.; IMANAKA, N. - Solid electrolyte type ammonia gas sensor based on trivalent aluminum ion conducting solids. **Sensors and Actuators, B Chemical**. ISSN: 09254005. 147:2 (2010), 735–740. doi:10.1016/j.snb.2010.03.093

ONO, M.; SHIMANOE, K.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. - Reaction analysis on sensing electrode of amperometric NO₂ sensor based on sodium ion conductor by using chronopotentiometry.

Sensors and Actuators, B: Chemical. ISSN: 09254005. 77:1-2 (2001), 78–83. doi:10.1016/S0925-4005(01)00676-1.

PENZA, M.; SURIANO, D.; VILLANI, M. G.; SPINELLE, L.; GERBOLES, M. - Towards air quality indices in smart cities by calibrated low-cost sensors applied to networks. **IEEE SENSORS 2014 Proceedings**. Itália, 2014. ISBN: 978-1-4799-0162-3. doi:10.1109/ICSENS.2014.6985429

QUALAR (2015). **QualAr** – Base de dados On-line sobre Qualidade do Ar. [Consult. 21 fev. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://qualar.apambiente.pt/>>

RIBEIRO, I.L. - **Análise da previsão da qualidade do ar em Portugal Continental durante 2007-2008**. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Ambiente. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2008.

ROSE, P.; BELL, M.C.; GALATIOTO, F.; HODGES, N. - Using integrated air quality data through UTMC to better inform traffic operators and other stakeholders, in: **19th ITS World Congress**. Vienna, Austria, 2012.

SANTOS, C. - **Estatística Descritiva: Manual de Auto-aprendizagem**. Lisboa: Sílabo, 2007. ISBN: 9726184665.

SAPONARA, S.; PETRI, E; FANUCCI, L.; TERRENI, P. - Sensor modeling, low-complexity fusion algorithms, and mixed-signal IC prototyping for gas measures in low-emission vehicles. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**. ISSN: 00189456. 60:2 (2011), 372–384. doi:10.1109/TIM.2010.2084230.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. - **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. New York: Wiley-Interscience, 1998. ISBN: 0-471-17815-2.

SMARTSANTANDER (2015). **SmartSantander** – Future Internet Research & Experimentation. [Consult. 10 jun. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://www.smartsantander.eu/>>

SNAQ (2015). **SNAQ** – Sensor Networks for Air Quality at Heathrow Airport. [Consult. 23 abr. 2015]. Disponível na internet: <URL:<http://www.snaq.org/>>

SNYDER, E. G.; WATKINS, T. H.; SOLOMON, P. A.; THOMA, E. D.; WILLIAMS, R. W.; HAGLER, G. S. W.; SHELOW, D.; HINDIN, D. A.; KILARU, V. J.; PREUSS, P. W. - The changing paradigm of air pollution monitoring. **Environmental Science & Technology**. ISSN: 1520-5851. 47:20 (2013), 11369–11377. doi: 10.1021/es4022602.

SPINELLE, L.; ALEXANDRE, M.; GERBOLES, M. - **Protocol of evaluation and calibration of low-cost gas sensors for the monitoring of air pollution**. Luxemburgo: Publications Office of the European Union, 2013. ISBN: 9789279326912. doi: 10.2788/9916.

SPINELLE, L.; GERBOLES, M.; VILLANI, M. G.; ALEXANDRE, M.; BONAVITACOLA, F. - Calibration of a cluster of low-cost sensors for the measurement of air pollution in ambient air. **IEEE SENSORS 2014 Proceedings**. 2014. ISBN: 9781479901623. doi: 10.1109/ICSENS.2014.6984922.

STETTER, J.; LI, J. - Amperometric gas sensors: a review. **Chem. Rev.** 108 (2008), 352–366. doi: 10.1021/cr0681039.

VALÉRIO, M. M. T. B. - **Critérios de Sustentabilidade da Ocupação Urbana - Caso de Estudo na Cidade de Aveiro**. Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para a obtenção do grau de Mestre em Geografia Física, Ambiente e Ordenamento do Território. Coimbra: Universidade de Coimbra, 2010.

VALLERO, D. A. - **Fundamentals of Air Pollution**, 4^a ed. Academic Press, 2007. ISBN: 978-0-12-373615-4.

VARDOULAKIS, S.; FISHER, B. E. A.; PERICLEOUS, K.; GONZALEZ-FLESCA, N. - Modelling air quality in street canyons: a review. **Atmospheric Environment**. ISSN: 13522310. 37:2 (2003), 155–182. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00857-9.

WARREN, P. - Indoor air pollution and ventilation. **Technical Conference, Supplement**, 1987, pp. 1–13.

WHITE, R. M.; PAPROTNY, I.; FREDERICK, D. F.; CASCIO, W.; SOLOMON, P.; GUNDEL, L. A. - Sensors and “Apps” for community-based atmospheric monitoring. **Air Waste Management Association**. N° 5 (2012), 36–40.

WHO (2014) - **Ambient (outdoor) air quality and health**: Fact sheet nº 313. [Consult. 15 jul. 2015]. Disponível na internet: <URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>

WHO, World Health Organization - **WHO Air Quality Guidelines for Europe**. 2^a ed. Genebra: WHO Regional Publications, European Series, n° 91, 2000. ISBN: 92-890-1358-3.

WILLIAMS, M.; BRUCKMANN, P. - **Guidance To Member States on PM10 Monitoring and Intercomparisons With the Reference Method**. EC Working Group on Particular Matter, 2002.

Anexos

Anexo I – Dados horários antes e após a conversão de unidades para os restantes microsensores, utilizados pela equipa 6

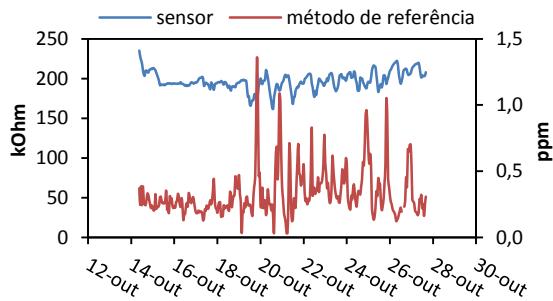


Figura 54 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de CO #1.

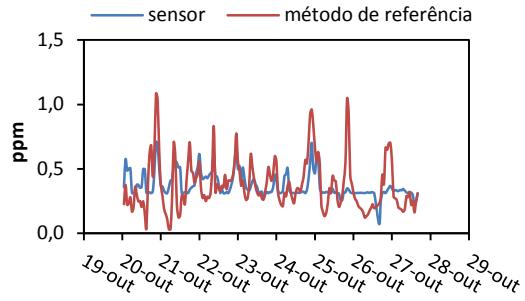


Figura 55 – Variação temporal da concentração média horária de CO #1, com $k=0,018$ e $R^2=0,2363$.

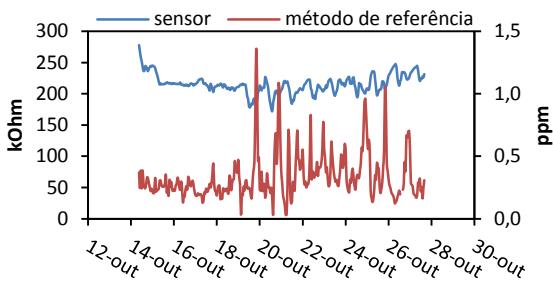


Figura 56 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de CO #2.

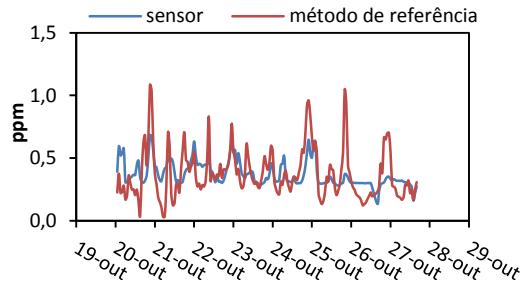


Figura 57 – Variação temporal da concentração média horária de CO #2, com $k=0,019$ e $R^2=0,2779$.

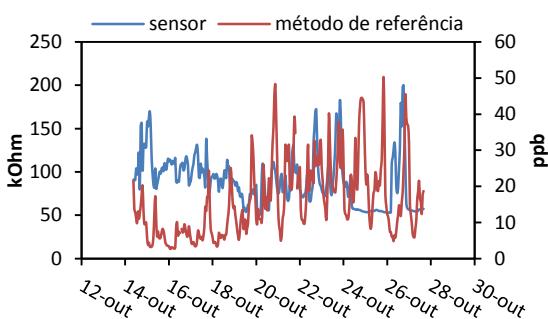


Figura 58 – Médias horárias da resistência elétrica do microsensor e da concentração medida pelo método de referência de NO₂.

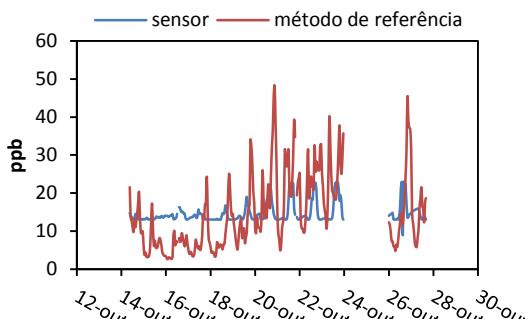
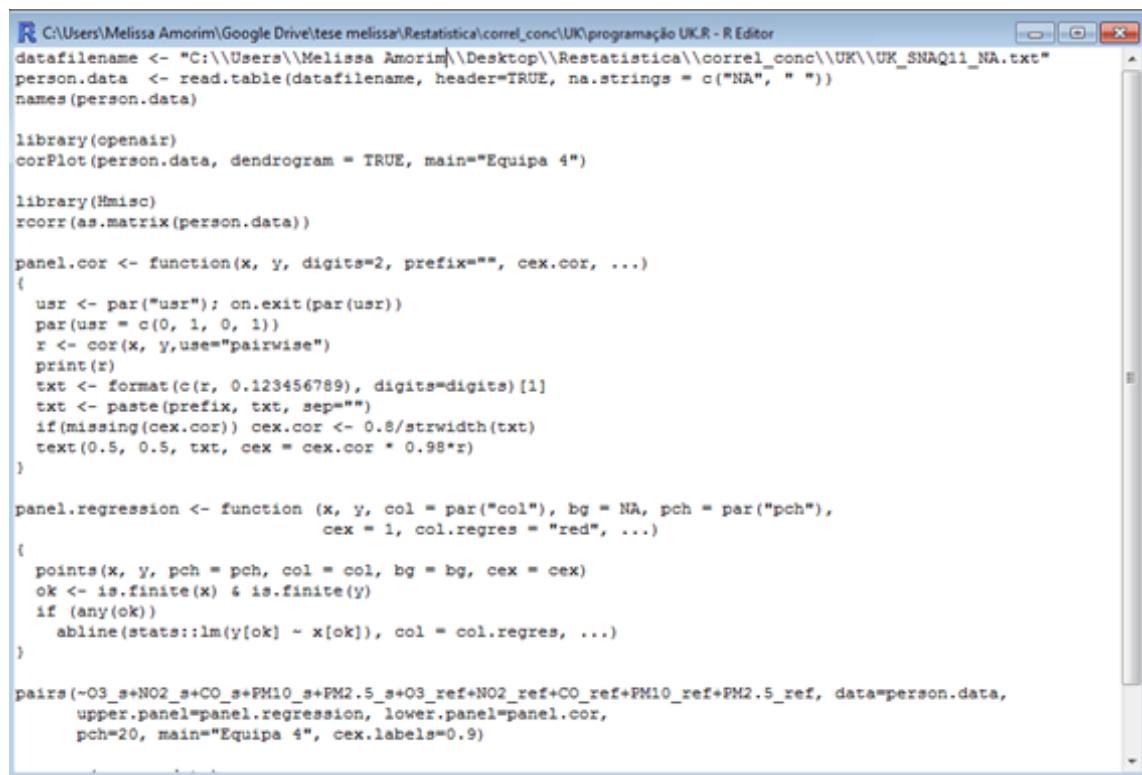


Figura 59 – Variação temporal da concentração média horária de NO₂, com $k=0,13$ e $R^2=0,0697$.

Anexo II:

A - Exemplo de código para a elaboração das matrizes em R



The screenshot shows an R console window with the following code:

```
R C:\Users\Melissa Amorim\Google Drive\tese melissa\Restatistica\correl_conc\UK\programação UK.R - R Editor
datafilename <- "C:\\Users\\Melissa Amorim\\Desktop\\Restatistica\\correl_conc\\UK\\UK_SNAQ11_NA.txt"
person.data <- read.table(datafilename, header=TRUE, na.strings = c("NA", " "))
names(person.data)

library(openair)
corPlot(person.data, dendrogram = TRUE, main="Equipa 4")

library(Hmisc)
rcorr(as.matrix(person.data))

panel.cor <- function(x, y, digits=2, prefix="", cex.cor, ...)
{
  usr <- par("usr"); on.exit(par(usr))
  par(usr = c(0, 1, 0, 1))
  r <- cor(x, y,use="pairwise")
  print(r)
  txt <- format(c(r, 0.123456789), digits=digits)[1]
  txt <- paste(prefix, txt, sep="")
  if(missing(cex.cor)) cex.cor <- 0.8/strwidth(txt)
  text(0.5, 0.5, txt, cex = cex.cor * 0.98*r)
}

panel.regression <- function (x, y, col = par("col"), bg = NA, pch = par("pch"),
                               cex = 1, col.regres = "red", ...)
{
  points(x, y, pch = pch, col = col, bg = bg, cex = cex)
  ok <- is.finite(x) & is.finite(y)
  if (any(ok))
    abline(stats::lm(y[ok] ~ x[ok]), col = col.regres, ...)
}

pairs(~O3_s+NO2_s+CO_s+PM10_s+PM2.5_s+O3_ref+NO2_ref+CO_ref+PM10_ref+PM2.5_ref, data=person.data,
      upper.panel=panel.regression, lower.panel=panel.cor,
      pch=20, main="Equipa 4", cex.labels=0.9)
```

Figura 60 – Código de programação em R para a obtenção da matriz de correlação da equipa 4 referente às colinearidades (Figura 27).

B- Matrizes de correlação com os dados das restantes equipas

Equipa 1

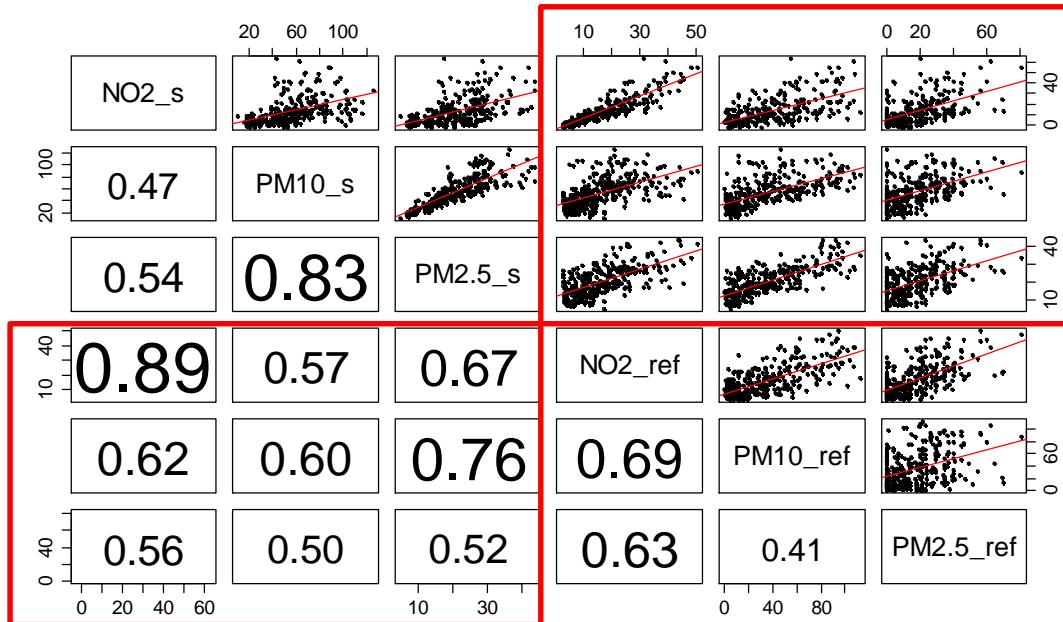


Figura 61 – Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de NO₂ em ppb e PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

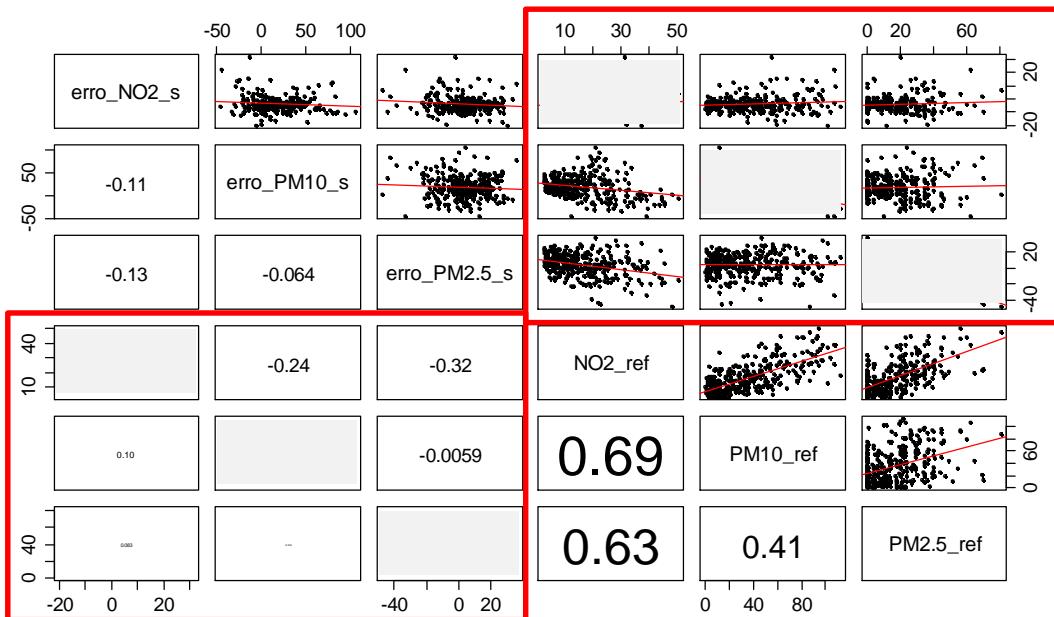


Figura 62 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO₂ em ppb e PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

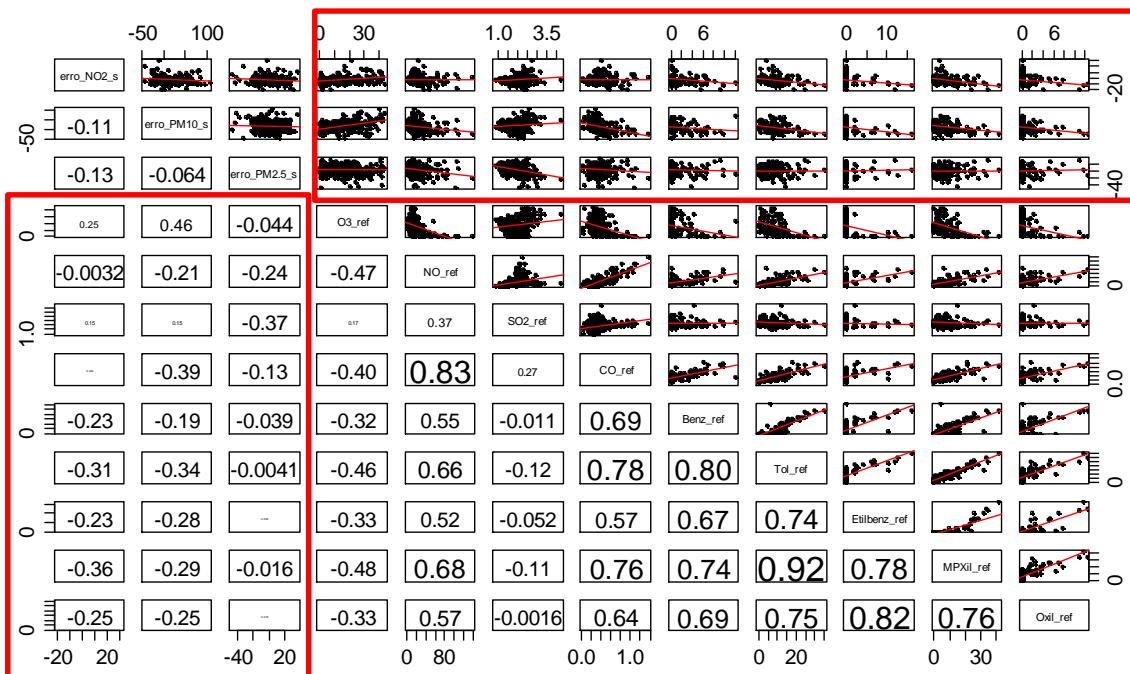


Figura 63 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O₃, NO e SO₂ em ppb, CO em ppm e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno MPXileno e OXileno (BTEX) em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

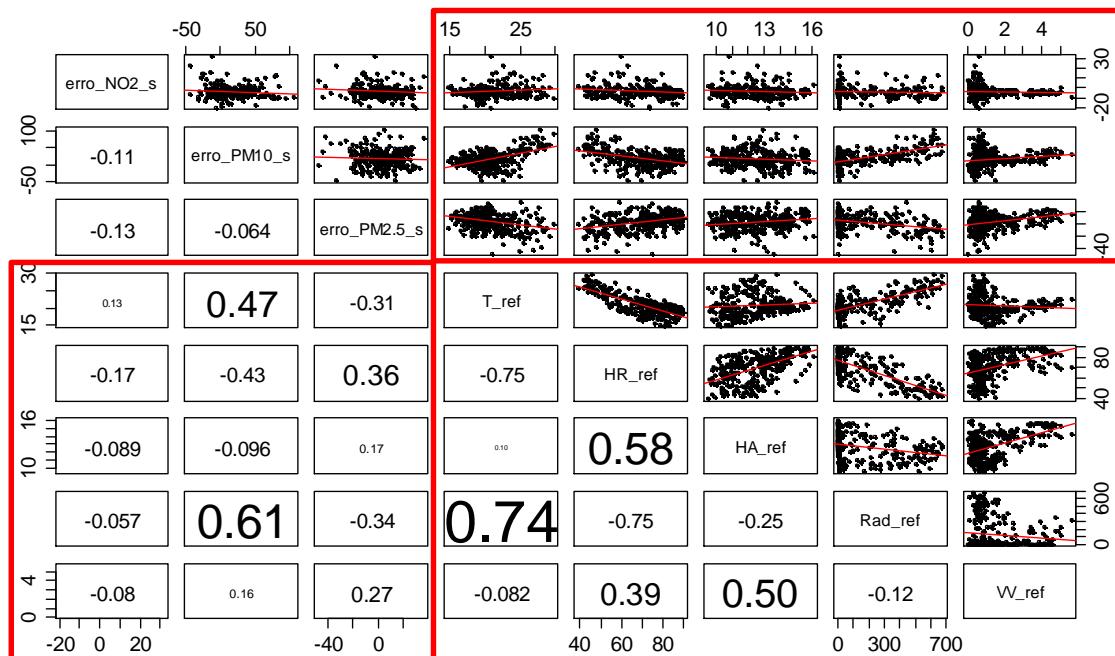


Figura 64 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$, radiação solar (Rad) em $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, velocidade do vento (VV) em $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ e pressão (P) em hPa.

Equipa 2

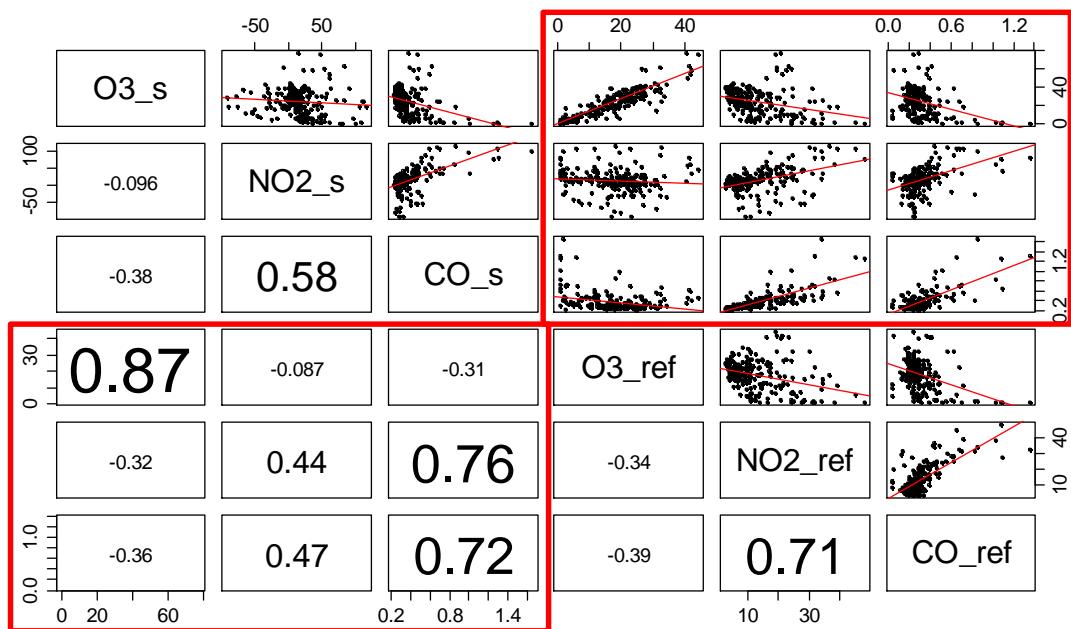


Figura 65 - Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O₃ e NO₂ em ppb e CO em ppm.

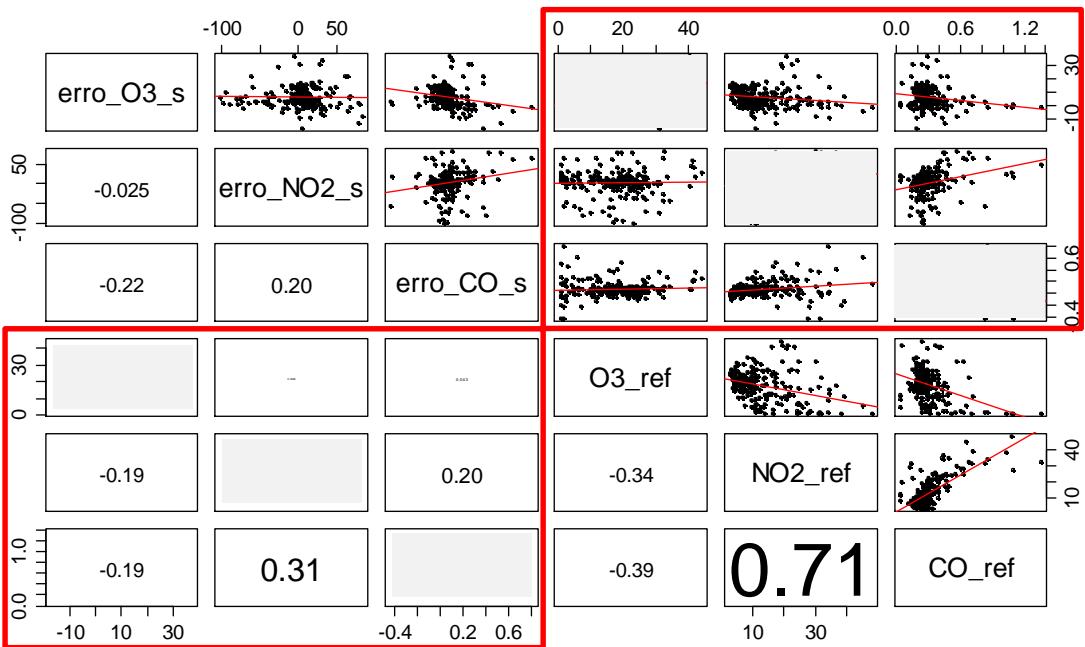


Figura 66 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O₃ e NO₂ em ppb, CO em ppm.

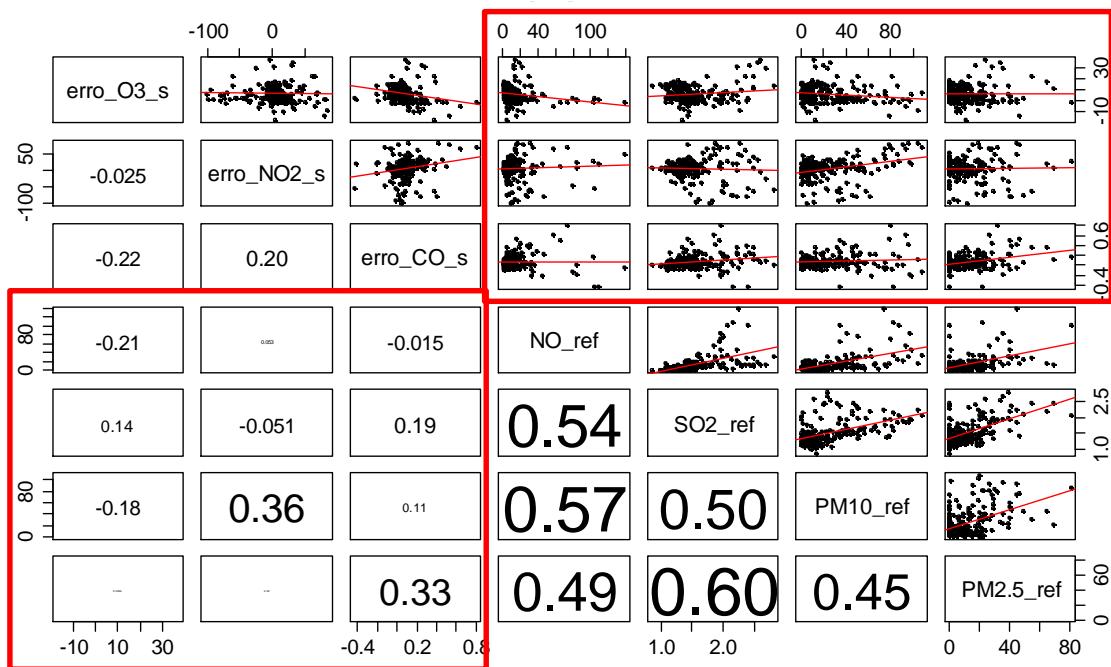


Figura 67 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO₂ em ppb, PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

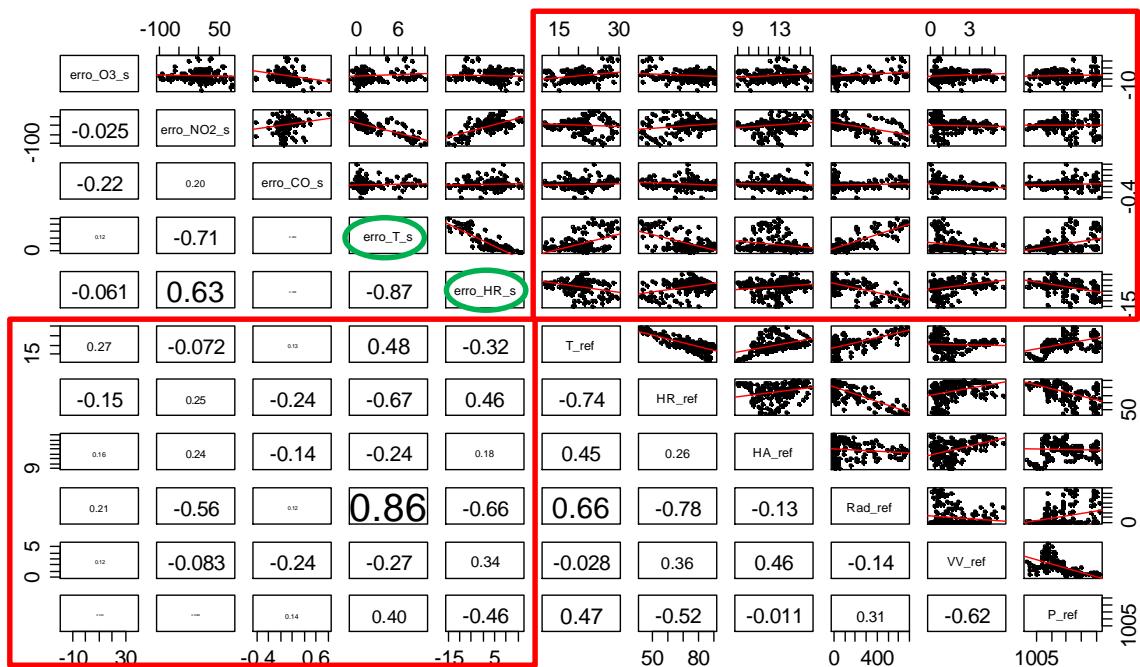


Figura 68 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em $^{\circ}\text{C}$, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$, radiação solar (Rad) em $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, velocidade do vento (VV) em $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ e pressão (P) em hPa.

Equipa 3

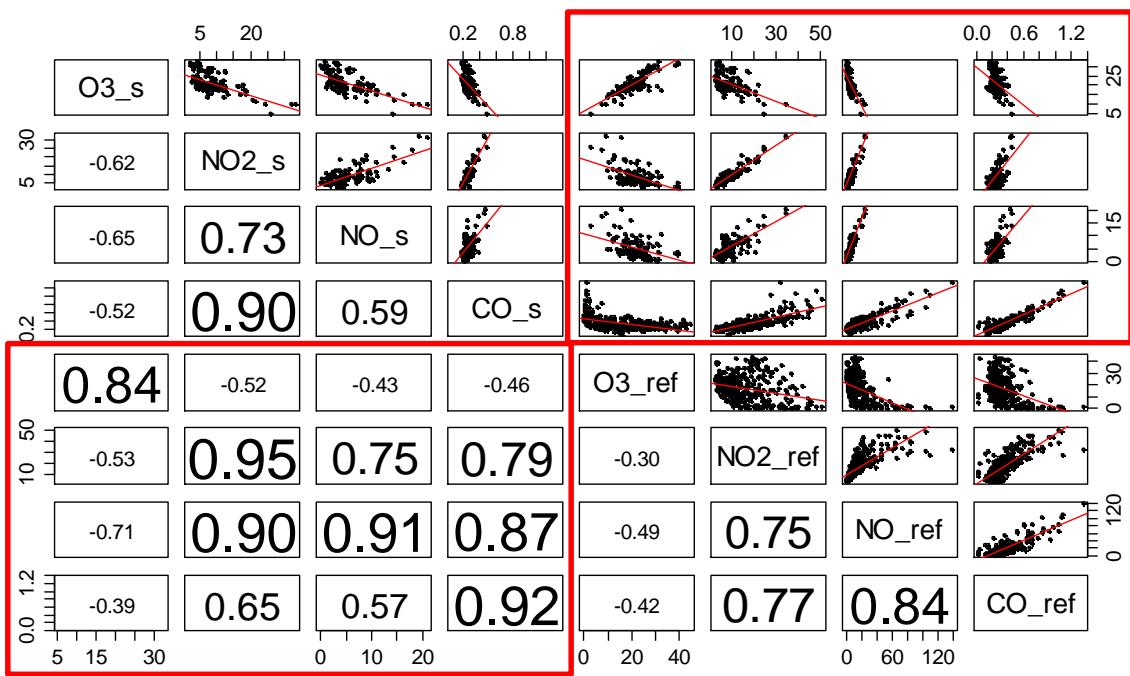


Figura 69 - Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O₃, NO₂ e NO em ppb e CO em ppm.

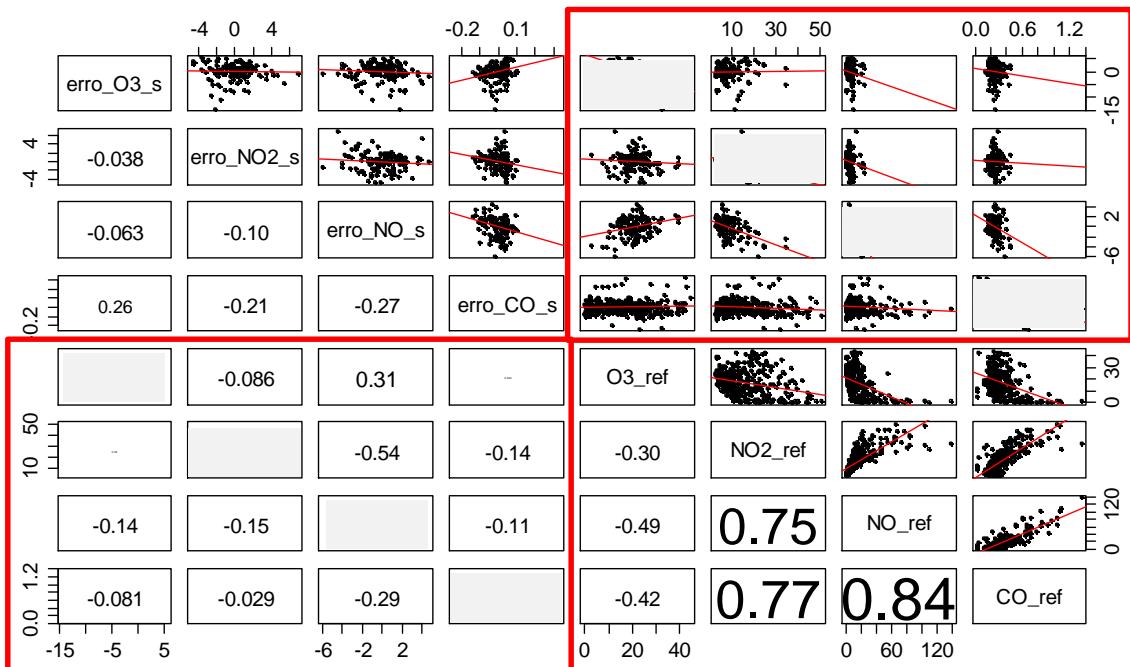


Figura 70 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O₃, NO₂ e NO em ppb, CO em ppm.

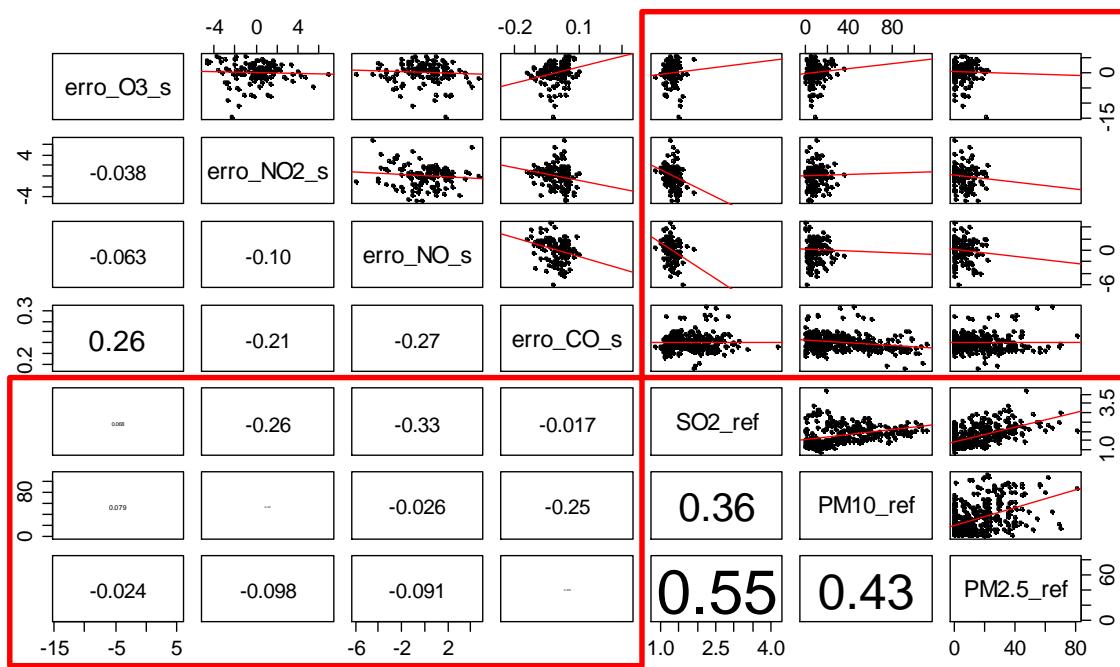


Figura 71 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO₂ em ppb, PM10 e PM2.5 em µg.m⁻³.

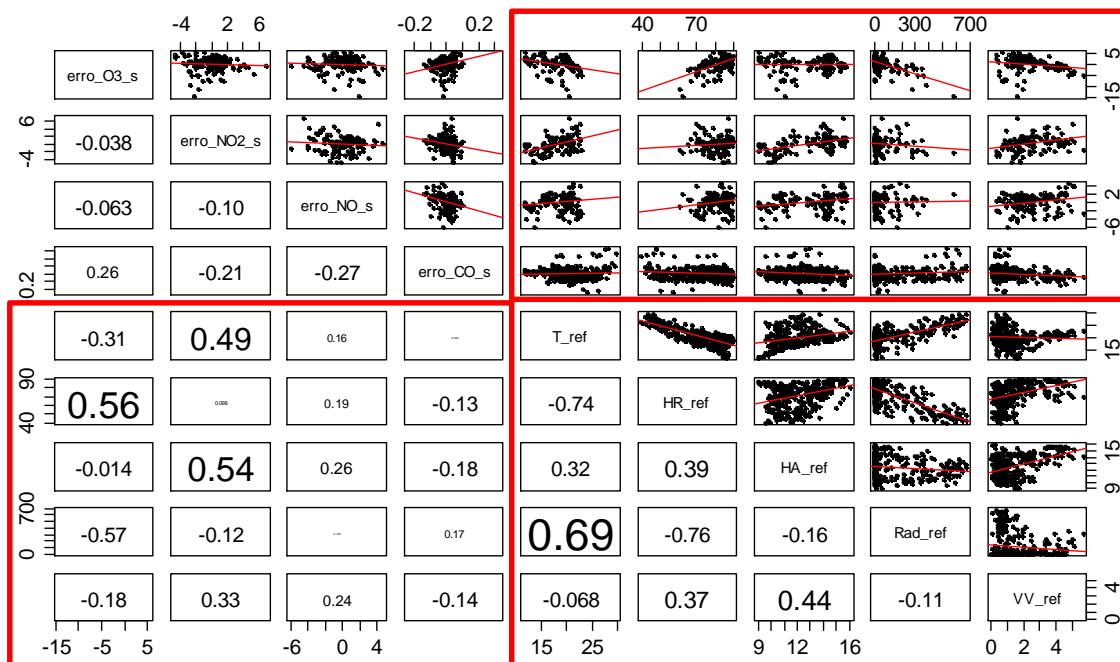


Figura 72 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H₂O.m⁻³, radiação solar (Rad) em W.m⁻², velocidade do vento (VV) em m.s⁻¹ e pressão (P) em hPa.

Equipa 5

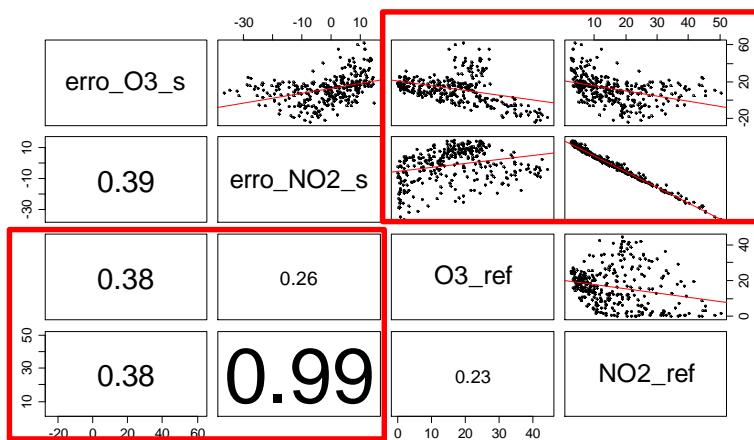


Figura 73 - Colinearidades entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência com gráficos de dispersão entre pares de parâmetros e a sua correlação para médias horárias de O₃ e NO₂ em ppb.

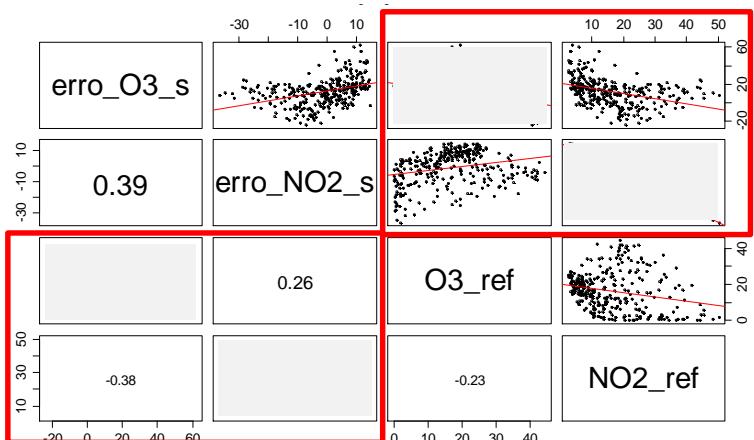


Figura 74 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de O₃ e NO₂ em ppb.

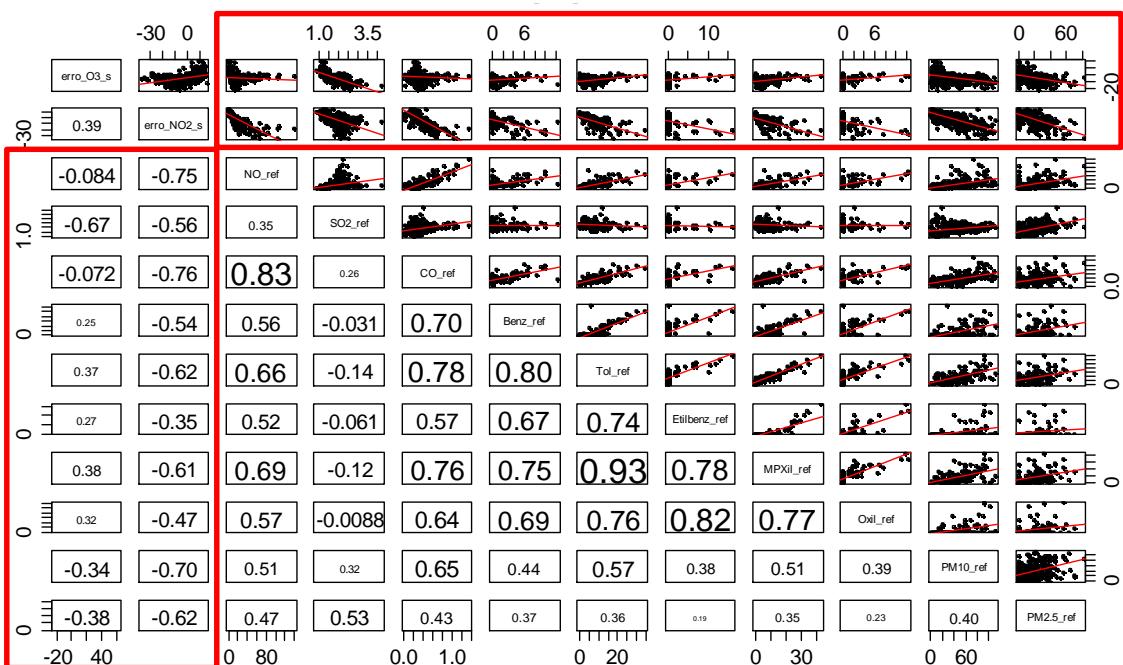


Figura 75 – Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência horários de NO e SO₂ em ppb, CO em ppm, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, MPXileno e OXileno (BTEX), PM10 e PM2.5 em $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

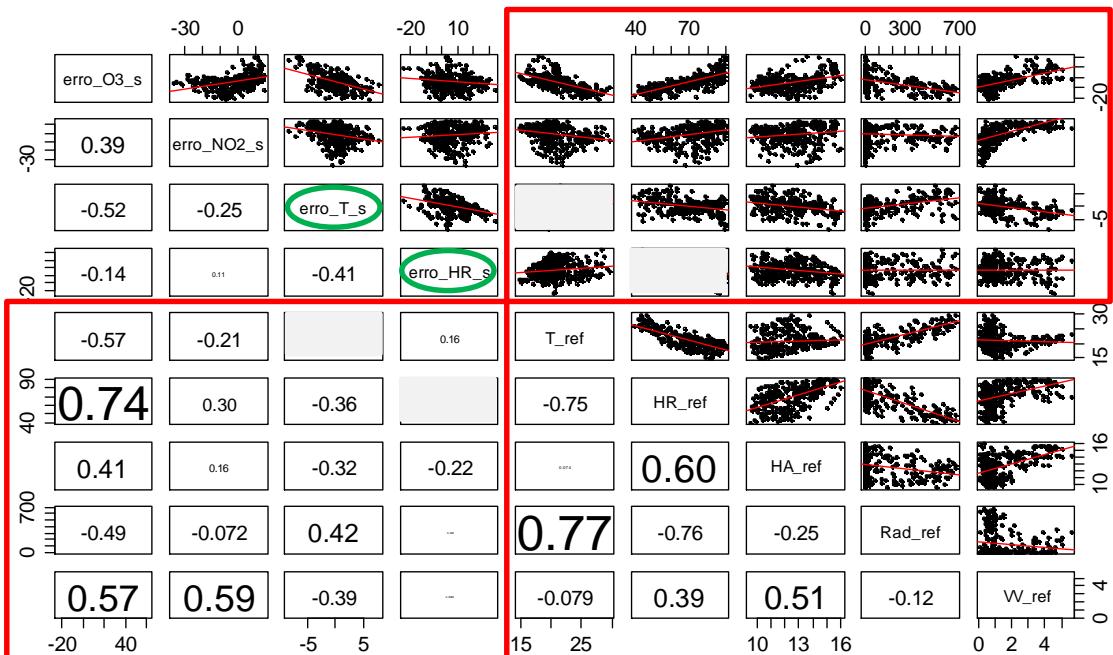


Figura 76 - Relação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos, temperatura (T) em °C, humidade relativa (HR) em %, humidade absoluta (HA) em g H₂O.m⁻³, radiação solar (Rad) em W.m⁻², velocidade do vento (VV) em m.s⁻¹ e pressão (P) em hPa.

C- Coeficientes de correlação de Pearson para cada matriz de correlação efetuada

Equipa 1

Tabela 16 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.

EQUIPA 1	NO ₂ _s	PM10_s	PM2.5_s	NO ₂ _ref	PM10_ref	PM2.5_ref
NO ₂ _s	1,00					
PM10_s	0,47	1,00				
PM2.5_s	0,54	0,83	1,00			
NO ₂ _ref	0,89	0,57	0,67	1,00		
PM10_ref	0,62	0,60	0,76	0,52	1,00	
PM2.5_ref	0,56	0,50	0,69	0,63	0,41	1,00

Tabela 17 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.

EQUIPA 1	Erro NO ₂ _s	Erro PM10_s	Erro PM2.5_s	NO ₂ _ref	PM10_ref	PM2.5_ref
Erro NO ₂ _s	1,00					
Erro PM10_s	-0,11	1,00				
Erro PM2.5_s	-0,13	-0,06	1,00			
NO ₂ _ref	0,11	-0,24	-0,32	1,00		
PM10_ref	0,10	-0,56	-0,01	0,69	1,00	
PM2.5_ref	0,08	0,03	-0,85	0,63	0,41	1,00

Tabela 18 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.

EQUIPA 1	Erro NO ₂ _s	Erro PM10_s	Erro PM2.5_s	O ₃ _ref	NO_ref	SO ₂ _ref	CO_ref	Benz_ref	Tol_ref	Etilbenz_ref	MPXil_ref	Oxil_ref
Erro NO ₂ _s	1,00											
Erro PM10_s	-0,11	1,00										
Erro PM2.5_s	-0,13	-0,06	1,00									
O ₃ _ref	0,25	0,46	-0,04	1,00								
NO_ref	0,00	-0,21	-0,24	-0,47	1,00							
SO ₂ _ref	0,15	0,15	-0,37	0,17	0,37	1,00						
CO_ref	0,03	-0,39	-0,13	-0,40	0,83	0,27	1,00					
Benz_ref	-0,23	-0,19	-0,04	-0,32	0,55	-0,01	0,69	1,00				
Tol_ref	-0,31	-0,34	0,00	-0,46	0,66	-0,12	0,78	0,80	1,00			
Etilbenz_ref	-0,23	-0,28	0,04	-0,33	0,52	-0,05	0,57	0,67	0,74	1,00		
MPXil_ref	-0,36	-0,29	-0,02	-0,48	0,68	-0,11	0,76	0,74	0,92	0,78	1,00	
Oxil_ref	-0,25	-0,25	0,02	-0,33	0,57	0,00	0,64	0,69	0,75	0,82	0,76	1,00

Tabela 19 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.

EQUIPA 1	Erro NO ₂ _s	Erro PM10_s	Erro PM2.5_s	T_ref	HR_ref	HA_ref	Rad_ref	VV_ref	P_ref
Erro NO ₂ _s	1,00								
Erro PM10_s	-0,11	1,00							
Erro PM2.5_s	-0,13	-0,06	1,00						
T_ref	0,13	0,47	-0,31	1,00					
HR_ref	-0,17	-0,43	0,36	-0,75	1,00				
HA_ref	-0,09	-0,10	0,17	0,10	0,58	1,00			
Rad_ref	-0,06	0,61	-0,34	0,74	-0,75	-0,25	1,00		
VV_ref	-0,08	0,16	0,27	-0,08	0,39	0,50	-0,12	1,00	
P_ref	-0,02	0,00	-0,16	0,17	-0,37	-0,35	0,20	-0,74	1,00

Equipa 2

Tabela 20 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.

EQUIPA 2	O ₃ _s	NO ₂ _s	CO_s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	CO_ref
O ₃ _s	1,00					
NO ₂ _s	-0,10	1,00				
CO_s	-0,38	0,58	1,00			
O ₃ _ref	0,87	-0,09	-0,31	1,00		
NO ₂ _ref	-0,32	0,44	0,76	-0,34	1,00	
CO_ref	-0,36	0,47	0,72	-0,39	0,71	1,00

Tabela 21 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.

EQUIPA 2	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	CO_ref
Erro O ₃ _s	1,00					
Erro NO ₂ _s	-0,03	1,00				
Erro CO_s	-0,22	0,20	1,00			
O ₃ _ref	0,43	0,01	0,04	1,00		
NO ₂ _ref	-0,19	0,19	0,20	-0,34	1,00	
CO_ref	-0,19	0,31	-0,22	-0,39	0,71	1,00

Tabela 22 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.

EQUIPA 2	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s	NO_ref	SO ₂ _ref	PM10_ref	PM2.5_ref
Erro O ₃ _s	1,00						
Erro NO ₂ _s	-0,03	1,00					
Erro CO_s	-0,22	0,20	1,00				
NO_ref	-0,21	0,05	-0,02	1,00			
SO ₂ _ref	0,14	-0,05	0,19	0,54	1,00		
PM10_ref	-0,18	0,36	0,11	0,57	0,50	1,00	
PM2.5_ref	0,00	0,02	0,33	0,49	0,60	0,45	1,00

Tabela 23 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.

EQUIPA 2	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s	Erro T_s	Erro HR_s	T_ref	HR_ref	HA_ref	Rad_ref	VV_ref	P_ref
Erro O ₃ _s	1,00										
Erro NO ₂ _s	-0,03	1,00									
Erro CO_s	-0,22	0,20	1,00								
Erro T_s	0,12	-0,71	0,06	1,00							
Erro HR_s	-0,06	0,63	0,03	-0,87	1,00						
T_ref	0,27	-0,07	0,13	0,48	-0,32	1,00					
HR_ref	-0,15	0,25	-0,24	-0,67	0,46	-0,74	1,00				
HA_ref	0,16	0,24	-0,14	-0,24	0,18	0,45	0,26	1,00			
Rad_ref	0,21	-0,56	0,12	0,86	-0,66	0,66	-0,78	-0,13	1,00		
VV_ref	0,12	-0,08	-0,24	-0,27	0,34	-0,03	0,36	0,46	-0,14	1,00	
P_ref	0,03	0,01	0,14	0,40	-0,46	0,47	-0,52	-0,01	0,31	-0,62	1,00

Equipa 3

Tabela 24 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.

EQUIPA 3	O ₃ _s	NO ₂ _s	NO_s	CO_s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	NO_ref	CO_ref
O ₃ _s	1,00							
NO ₂ _s	-0,62	1,00						
NO_s	-0,65	0,73	1,00					
CO_s	-0,52	0,90	0,59	1,00				
O ₃ _ref	0,84	-0,52	-0,43	-0,46	1,00			
NO ₂ _ref	-0,53	0,95	0,75	0,79	-0,30	1,00		
NO_ref	-0,71	0,90	0,91	0,87	-0,49	0,75	1,00	
CO_ref	-0,39	0,65	0,57	0,92	-0,42	0,77	0,84	1,00

Tabela 25 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.

EQUIPA 3	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro NO_s	Erro CO_s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	NO_ref	CO_ref
Erro O ₃ _s	1,00							
Erro NO ₂ _s	-0,04	1,00						
Erro NO_s	-0,06	-0,10	1,00					
Erro CO_s	0,26	-0,21	-0,27	1,00				
O ₃ _ref	-0,58	-0,09	0,31	0,03	1,00			
NO ₂ _ref	0,02	-0,39	-0,54	-0,14	-0,30	1,00		
NO_ref	-0,14	-0,15	-0,51	-0,11	-0,49	0,75	1,00	
CO_ref	-0,08	-0,03	-0,29	-0,41	-0,42	0,77	0,84	1,00

Tabela 26 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.

EQUIPA 3	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro NO_s	Erro CO_s	SO ₂ _ref	PM10_ref	PM2,5_ref
Erro O ₃ _s	1,00						
Erro NO ₂ _s	-0,04	1,00					
Erro NO_s	-0,06	-0,10	1,00				
Erro CO_s	0,26	-0,21	-0,27	1,00			
SO ₂ _ref	0,07	-0,26	-0,33	-0,02	1,00		
PM10_ref	0,08	0,02	-0,03	-0,25	0,36	1,00	
PM2,5_ref	-0,02	-0,10	-0,09	0,02	0,55	0,43	1,00

Tabela 27 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.

EQUIPA 3	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro NO_s	Erro CO_s	T_ref	HR_ref	HA_ref	Rad_ref	VV_ref	P_ref
Erro O ₃ _s	1,00									
Erro NO ₂ _s	-0,04	1,00								
Erro NO_s	-0,06	-0,10	1,00							
Erro CO_s	0,26	-0,21	-0,27	1,00						
T_ref	-0,31	0,49	0,16	0,03	1,00					
HR_ref	0,56	0,10	0,19	-0,13	-0,74	1,00				
HA_ref	-0,01	0,54	0,26	-0,18	0,32	0,39	1,00			
Rad_ref	-0,57	-0,12	0,02	0,17	0,69	-0,76	-0,16	1,00		
VV_ref	-0,18	0,33	0,24	-0,14	-0,07	0,37	0,44	-0,11	1,00	
P_ref	0,03	0,46	-0,01	0,00	0,41	-0,44	-0,04	0,25	-0,62	1,00

Equipa 4

Tabela 28 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.

EQUIPA 4	O ₃ _s	NO ₂ _s	CO_s	PM10_s	PM2.5_s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	CO_ref	PM10_ref	PM2.5_ref
O ₃ _s	1,00									
NO ₂ _s	0,01	1,00								
CO_s	0,10	0,92	1,00							
PM10_s	0,05	0,28	0,39	1,00						
PM2.5_s	0,04	0,33	0,52	0,84	1,00					
O ₃ _ref	0,38	-0,32	-0,36	-0,08	-0,26	1,00				
NO ₂ _ref	0,14	0,88	0,87	0,33	0,40	-0,26	1,00			
CO_ref	0,10	0,83	0,93	0,47	0,60	-0,41	0,78	1,00		
PM10_ref	-0,06	0,55	0,68	0,38	0,50	-0,37	0,69	0,65	1,00	
PM2.5_ref	-0,02	0,59	0,57	0,15	0,24	-0,10	0,63	0,44	0,42	1,00

Tabela 29 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.

EQUIPA 4	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s	Erro PM10_s	Erro PM2.5_s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	CO_ref	PM10_ref	PM2.5_ref
Erro O ₃ _s	1,00									
Erro NO ₂ _s	-0,12	1,00								
Erro CO_s	-0,31	-0,04	1,00							
Erro PM10_s	0,04	-0,04	-0,35	1,00						
Erro PM2.5_s	0,24	-0,09	-0,49	0,72	1,00					
O ₃ _ref	-0,69	-0,10	0,29	0,01	-0,20	1,00				
NO ₂ _ref	0,37	-0,27	-0,11	0,18	0,04	-0,26	1,00			
CO_ref	0,48	0,08	-0,57	0,34	0,33	-0,41	0,78	1,00		
PM10_ref	0,32	-0,27	-0,22	0,15	0,25	-0,37	0,69	0,65	1,00	
PM2.5_ref	0,08	-0,08	0,12	0,05	-0,33	-0,10	0,63	0,44	0,42	1,00

Tabela 30 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.

EQUIPA 4	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s	Erro PM10_s	Erro PM2.5_s	NO_ref	SO2_ref	Benz_ref	Tol_ref	Etilbenz_ref	MPXil_ref	Oxil_ref
Erro O ₃ _s	1,00											
Erro NO ₂ _s	-0,12	1,00										
Erro CO_s	-0,31	-0,04	1,00									
Erro PM10_s	0,04	-0,04	-0,35	1,00								
Erro PM2.5_s	0,24	-0,09	-0,49	0,72	1,00							
NO_ref	0,27	0,06	-0,09	0,03	0,05	1,00						
SO2_ref	0,72	-0,09	-0,18	0,01	0,13	0,37	1,00					
Benz_ref	-0,14	0,07	0,12	-0,07	-0,09	0,55	-0,01	1,00				
Tol_ref	-0,28	0,04	0,03	-0,07	-0,09	0,66	-0,12	0,80	1,00			
Etilbenz_ref	-0,04	0,10	-0,01	-0,04	-0,10	0,52	-0,05	0,67	0,74	1,00		
MPXil_ref	-0,27	0,09	0,01	-0,06	-0,07	0,68	-0,11	0,74	0,92	0,78	1,00	
Oxil_ref	-0,03	0,04	0,01	-0,09	-0,09	0,57	0,00	0,69	0,75	0,82	0,76	1,00

Tabela 31 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.

EQUIPA 4	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s	Erro PM10_s	Erro PM2.5_s	Erro T_s	Erro HR_s	T_ref	HR_ref	HA_ref	Rad_ref	VV_ref	P_ref
Erro O ₃ _s	1,00												
Erro NO ₂ _s	-0,12	1,00											
Erro CO_s	-0,31	-0,04	1,00										
Erro PM10_s	0,04	-0,04	-0,35	1,00									
Erro PM2.5_s	0,24	-0,09	-0,49	0,72	1,00								
Erro T_s	0,24	-0,11	-0,03	0,00	0,01	1,00							
Erro HR_s	-0,30	0,08	0,06	0,01	-0,02	-0,94	1,00						
T_ref	0,28	-0,02	-0,08	0,02	0,06	0,58	-0,69	1,00					
HR_ref	-0,46	0,04	0,08	-0,01	-0,07	-0,71	0,74	-0,74	1,00				
HA_ref	-0,28	0,03	0,02	0,00	-0,03	-0,29	0,20	0,23	0,48	1,00			
Rad_ref	0,18	-0,10	-0,02	0,00	-0,02	0,90	-0,87	0,70	-0,75	-0,21	1,00		
VV_ref	-0,50	0,01	0,16	0,01	-0,11	-0,25	0,33	-0,08	0,39	0,47	-0,12	1,00	
P_ref	0,61	-0,08	-0,18	-0,05	0,16	0,32	-0,39	0,28	-0,40	-0,21	0,22	-0,70	1,00

Equipa 5

Tabela 32 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.

EQUIPA 5	O ₃ _s	NO ₂ _s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref
O ₃ _s	1,00			
NO ₂ _s	0,32	1,00		
O ₃ _ref	0,35	0,24	1,00	
NO ₂ _ref	-0,56	-0,15	-0,23	1,00

Tabela 33 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.

EQUIPA 5	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	O ₃ _ref	NO ₂ _ref
Erro O ₃ _s	1,00			
Erro NO ₂ _s	0,39	1,00		
O ₃ _ref	-0,38	0,26	1,00	
NO ₂ _ref	-0,38	-0,99	-0,23	1,00

Tabela 34 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.

EQUIPA 5	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	NO_ref	SO ₂ _ref	CO_ref	Benz_ref	Tol_ref	Etilbenz_ref	MPXil_ref	Oxil_ref	PM10_ref	PM2,5_ref
Erro O ₃ _s	1,00											
Erro NO ₂ _s	0,39	1,00										
NO_ref	-0,08	-0,75	1,00									
SO ₂ _ref	-0,67	-0,56	0,35	1,00								
CO_ref	-0,07	-0,76	0,83	0,26	1,00							
Benz_ref	0,25	-0,54	0,56	-0,03	0,70	1,00						
Tol_ref	0,37	-0,62	0,66	-0,14	0,78	0,80	1,00					
Etilbenz_ref	0,27	-0,35	0,52	-0,06	0,57	0,67	0,74	1,00				
MPXil_ref	0,38	-0,61	0,69	-0,12	0,76	0,75	0,93	0,78	1,00			
Oxil_ref	0,32	-0,47	0,57	-0,01	0,64	0,69	0,76	0,82	0,77	1,00		
PM10_ref	-0,34	-0,70	0,51	0,32	0,65	0,44	0,57	0,38	0,51	0,39	1,00	
PM2,5_ref	-0,38	-0,62	0,47	0,53	0,43	0,37	0,36	0,19	0,35	0,23	0,40	1,00

Tabela 35 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.

EQUIPA 5	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro T_s	Erro HR_s	T_ref	HR_ref	HA_ref	Rad_ref	VV_ref	P_ref
Erro O ₃ _s	1,00									
Erro NO ₂ _s	0,39	1,00								
Erro T_s	-0,52	-0,25	1,00							
Erro HR_s	-0,14	0,11	-0,41	1,00						
T_ref	-0,57	-0,21	0,20	0,16	1,00					
HR_ref	0,74	0,30	-0,36	-0,29	-0,75	1,00				
HA_ref	0,41	0,16	-0,32	-0,22	0,07	0,60	1,00			
Rad_ref	-0,49	-0,07	0,42	0,03	0,77	-0,76	-0,25	1,00		
VV_ref	0,57	0,59	-0,39	0,01	-0,08	0,39	0,51	-0,12	1,00	
P_ref	-0,60	-0,54	0,56	-0,21	0,15	-0,37	-0,38	0,24	-0,74	1,00

Equipa 6

Tabela 36 – Coeficientes de correlação entre as medições de poluentes dos microsensores e dos métodos de referência.

EQUIPA 6	O ₃ _s	NO ₂ _s	CO_s1	CO_s2	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	CO_ref
O ₃ _s	1,00						
NO ₂ _s	0,55	1,00					
CO_s1	-0,31	-0,38	1,00				
CO_s2	-0,37	-0,40	0,96	1,00			
O ₃ _ref	0,63	0,59	-0,58	-0,61	1,00		
NO ₂ _ref	0,00	0,27	0,30	0,28	-0,24	1,00	
CO_ref	-0,23	0,01	0,49	0,50	-0,40	0,78	1,00

Tabela 37 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os mesmos valores de concentração medidos pelos métodos de referência.

EQUIPA 6	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s1	Erro CO_s2	O ₃ _ref	NO ₂ _ref	CO_ref
Erro O ₃ _s	1,00						
Erro NO ₂ _s	-0,31	1,00					
Erro CO_s1	-0,01	0,70	1,00				
Erro CO_s2	-0,02	0,70	0,99	1,00			
O ₃ _ref	-0,62	0,43	0,09	0,06	1,00		
NO ₂ _ref	0,12	-0,96	-0,78	-0,79	-0,24	1,00	
CO_ref	0,19	-0,78	-0,88	-0,87	-0,40	0,78	1,00

Tabela 38 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores de concentração de referência medidos para outros poluentes.

EQUIPA 6	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s1	Erro CO_s2	NO_ref	SO ₂ _ref	Benz_ref	Tol_ref	Etilbenz_ref	MPXil_ref	Oxil_ref	PM10_ref	PM2,5_ref
Erro O ₃ _s	1,00												
Erro NO ₂ _s	-0,31	1,00											
Erro CO_s1	-0,01	0,70	1,00										
Erro CO_s2	-0,02	0,70	0,99	1,00									
NO_ref	0,39	-0,78	-0,59	-0,63	1,00								
SO ₂ _ref	-0,11	-0,43	-0,22	-0,28	0,36	1,00							
Benz_ref	0,21	-0,46	-0,64	-0,61	0,55	-0,02	1,00						
Tol_ref	0,31	-0,72	-0,67	-0,63	0,66	-0,13	0,80	1,00					
Etilbenz_ref	0,23	-0,41	-0,47	-0,45	0,52	-0,06	0,67	0,74	1,00				
MPXil_ref	0,36	-0,75	-0,65	-0,61	0,68	-0,12	0,74	0,93	0,78	1,00			
Oxil_ref	0,27	-0,54	-0,56	-0,56	0,57	-0,01	0,69	0,75	0,82	0,76	1,00		
PM10_ref	-0,02	-0,67	-0,57	-0,52	0,52	0,32	0,44	0,58	0,38	0,52	0,39	1,00	
PM2,5_ref	0,17	-0,54	-0,28	-0,28	0,47	0,54	0,37	0,36	0,19	0,35	0,23	0,41	1,00

Tabela 39 – Coeficientes de correlação entre o erro de medição dos microsensores e os valores horários dos parâmetros meteorológicos.

EQUIPA 6	Erro O ₃ _s	Erro NO ₂ _s	Erro CO_s1	Erro CO_s2	T_ref	HR_ref	HA_ref	Rad_ref	VV_ref	P_ref
Erro O ₃ _s	1,00									
Erro NO ₂ _s	-0,31	1,00								
Erro CO_s1	-0,01	0,70	1,00							
Erro CO_s2	-0,02	0,70	0,99	1,00						
T_ref	-0,17	-0,05	-0,05	-0,08	1,00					
HR_ref	0,11	0,17	-0,11	-0,04	-0,75	1,00				
HA_ref	-0,08	0,15	-0,33	-0,26	0,11	0,58	1,00			
Rad_ref	0,12	0,04	0,22	0,16	0,73	-0,75	-0,25	1,00		
VV_ref	-0,17	0,56	0,27	0,25	-0,08	0,39	0,50	-0,12	1,00	
P_ref	0,10	-0,55	0,07	0,07	0,18	-0,37	-0,33	0,20	-0,73	1,00