

Utilização de sensores de baixo custo na medição de monóxido de carbono no ar ambiente

PAULO ALEXANDRE MARQUES VIEIRA GOMES

Novembro de 2015

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Instituto Politécnico do Porto



Utilização de sensores de baixo custo na medição de monóxido de carbono no ar ambiente

Paulo Alexandre Marques Vieira Gomes

Relatório de Projeto realizado no âmbito do
Mestrado em Engenharia de Instrumentação e Metrologia

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Alves, ISEP

2 de novembro de 2015

Resumo

Nos últimos anos tem-se assistido à introdução de novos dispositivos de medição da poluição do ar baseados na utilização de sensores de baixo custo. A utilização menos complexa destes sistemas, possibilita a obtenção de dados com elevada resolução temporal e espacial, abrindo novas oportunidades para diferentes metodologias de estudos de monitorização da poluição do ar. Apesar de apresentarem capacidades analíticas distantes dos métodos de referência, a utilização destes sensores tem sido sugerida e incentivada pela União Europeia no âmbito das medições indicativas previstas na Diretiva 2008/50/CE, com uma incerteza expandida máxima de 25%.

O trabalho desenvolvido no âmbito da disciplina de Projeto consistiu na escolha, caracterização e utilização em medições reais de um sensor de qualidade do ar, integrado num equipamento protótipo desenvolvido com esse fim, visando obtenção uma estimativa da incerteza de medição associada à utilização deste dispositivo através da aplicação da metodologia de demonstração de equivalência de métodos de medição de qualidade do ar definida pela União Europeia.

A pesquisa bibliográfica realizada permitiu constatar que o monóxido de carbono é neste momento o parâmetro de qualidade do ar que permite ser medido de forma mais exata através da utilização de sensores, nomeadamente o sensor eletroquímico da marca Alphasense, modelo CO-B4, amplamente utilizado em projetos de desenvolvimento neste contexto de monitorização ambiental.

O sensor foi integrado num sistema de medição com o objetivo de poder ser utilizado em condições de autonomia de fornecimento de energia elétrica, aquisição interna dos dados, tendo em consideração ser o mais pequeno possível e de baixo custo. Foi utilizado um sistema baseado na placa Arduino Uno com gravação de dados em cartão de memória SD, baterias e painel solar, permitindo para além do registo das tensões elétricas do sensor, a obtenção dos valores de temperatura, humidade relativa e pressão atmosférica, com um custo global a rondar os 300 euros.

Numa primeira fase foram executados um conjunto de testes laboratoriais que permitiram a determinação de várias características de desempenho em dois sensores iguais: tempo de resposta, a equação modelo do sensor, avaliação da repetibilidade, desvio de curto e longo termo, interferência da temperatura e histerese. Os resultados demonstraram um comportamento dos sensores muito linear, com um tempo de resposta inferior a um minuto e com uma equação modelo do sensor dependente da variação da temperatura. A estimativa da incerteza expandida laboratorial ficou, para ambos os sensores, abaixo dos 10%.

Após a realização de duas campanhas reais de medição de CO em que os valores foram muito baixos, foi realizada uma campanha de quinze dias num parque de estacionamento subterrâneo que permitiu a obtenção de concentrações suficientemente elevadas e a comparação dos resultados dos sensores com o método de referência em toda a gama de medição (0 a 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$). Os valores de concentração obtidos pelos dois sensores demonstraram uma excelente correlação com o método de referência ($r^2 \geq 0,998$), obtendo-se resultados para a estimativa da incerteza expandida de campo inferiores aos obtidos para a incerteza laboratorial, cumprindo o objetivo de qualidade de dados definido para as medições indicativas de incerteza expandida máxima de 25%. Os resultados observados durante o trabalho realizado permitiram confirmar o bom desempenho que este tipo de sensor pode ter no âmbito de medições de poluição do ar com um carácter mais indicativo.

Abstract

Recent years have seen the introduction of new instruments for measuring air pollution based on the use of low cost sensors. The use of these less complex systems has made it possible to obtain high resolution spatial and temporal data, opening up new opportunities for new methods of study of air pollution monitoring. Despite having shown analytical capabilities considerably below those of the recognised referential methods, the use of these sensors have been suggested and encouraged by the European Union for the indicative measurements recommended by Directive 2008/50/CE, with a maximum expanded uncertainty of 25%.

Work carried out for the Project subject consisted on the choice, characterisation and use, in real measurements, of an air quality sensor, in order to obtain an estimate of the uncertainty in measurements associated with the use of this instrument, by applying a demonstrative methodology of the equivalent measurement methods of air quality, as defined by the European Union.

Bibliographic research revealed that carbon monoxide is, up to this moment, the air quality parameter which can be most exactly measured through the use of sensors, namely the electrochemical sensor of the brand Alphasense, model CO-B4, widely used in development projects in this context of environmental monitoring.

The sensor was incorporated into a measurement system with the aim of being self-sufficient in terms of electrical power source and internal acquisition of data, whilst taking into consideration that it should be as small as possible and of low cost. The system used was based on the Arduino Uno board, with data recordings onto an SD memory card, batteries with solar panel, allowing for the registration of sensor voltages, temperature readings, relative humidity and atmospheric pressure.

During the first phase, a series of laboratory tests were carried out with two identical sensors, which made it possible to define various performance characteristics: response time, model equation of the sensor, evaluation of repeatability, short and long term deviation, temperature interference and hysteresis. The results showed that the behaviour of the sensors was very linear, with a response time below one minute and with the model equation of the sensor being dependant on temperature variation. The estimate of the laboratorial expanded uncertainty was below 10% for both sensors.

Following two real CO measurement campaigns, in which readings were very low, a fifteen day campaign was carried out in an underground car park, which made it possible to obtain sufficiently high concentrations and a comparison of results with the reference method for the whole measurement scale (0 to 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Concentration readings obtained by the sensors show an excellent correlation with the reference method ($r^2 \geq 0,998$), producing results for estimated expanded uncertainty in the field below those obtained for laboratorial uncertainty, thus complying with the objective for the quality of data, set at a maximum of 25% expanded uncertainty for the indicative measurements. Results, observed during this work, made it possible to confirm the good performance that this type of sensor can produce in relation to air pollution measurements with a more indicative character.

Às minhas duas princesas Mariana e Sofia

Agradecimentos

O trabalho resumido neste relatório é o corolário de uma longa etapa iniciada em 2012 e que agora termina, na busca de saber e novas competências para a minha vida profissional.

Agradeço ao meu orientador Professor Joaquim Alves pela sua disponibilidade e orientação concretizada por reuniões de longas e estimulantes conversas sobre o assunto em estudo.

À SondarLab, Lda, nas pessoas do Eng.º Carlos Pedro Ferreira e Eng.º Eduardo Fernandes pela disponibilização do equipamento e espaço laboratorial utilizado para a realização dos ensaios de laboratório e de campo.

A todos os meus colegas de curso que proporcionaram um ambiente muito saudável dentro e fora das salas de aulas e que foi fundamental na manutenção da motivação durante a realização deste curso. Em especial ao Nuno Peixoto e a seus pais por me terem recebido na sua casa durante os períodos letivos de aulas.

Ao meu amigo Zé Relvas pela ajuda e disponibilidade imediata quando precisei.

Ao Eng.º Sérgio Adegas e ao Eng.º Pedro Lopes por me terem escutado e disponibilizado os espaços que geriam, para que fosse possível a realização da intercomparação.

À minha colega e amiga Luísa Carrilho por ter feito a revisão deste relatório.

Ao Graeme Pulleyn e à minha amiga Cristina Mega pela disponibilidade quase imediata na ajuda da tradução do Resumo para inglês.

À Isabel por me ter dado a confiança de que seria capaz de chegar ao fim.

À minha família, nomeadamente aos meus pais que me proporcionaram os meios e a tranquilidade para que pudesse crescer em curiosidade e saber.

Finalmente, agradeço às minhas duas filhas por me terem sempre apoiado nesta etapa, pela compreensão das minhas ausências e menor disponibilidade para elas.

Índice

| | |
|--|------|
| Índice..... | xi |
| Índice de Figuras | xv |
| Índice de Tabelas..... | xvii |
| Índice de Equações | xix |
| 1 CAPÍTULO I | 1 |
| Introdução | 1 |
| 1.1 Contextualização do Tema do Projeto..... | 1 |
| 1.2 Objetivos e Motivação..... | 5 |
| 1.3 Organização do Relatório..... | 5 |
| 2 CAPÍTULO II..... | 7 |
| Sensores de Poluentes Atmosféricos..... | 7 |
| 2.1 Requisitos específicos dos sensores..... | 7 |
| 2.2 Tipo de Sensores de Gases | 8 |
| 2.2.1 Sensores Resistivos..... | 9 |
| 2.2.2 Sensores Óticos | 9 |
| 2.2.3 Sensores Eletroquímicos | 10 |
| 2.3 Sensor Amperimétrico de Gases..... | 10 |
| 2.3.1 Fundamentos Teóricos..... | 11 |
| 2.3.2 Aplicabilidade..... | 12 |
| 2.4 Exemplos Comerciais | 13 |
| 2.4.1 Alphasense..... | 13 |
| 2.4.2 SGX Sensortech | 14 |
| 2.4.3 Citytech | 15 |
| 2.4.4 Membrapor..... | 16 |
| 3 CAPÍTULO III | 19 |
| Solução Desenvolvida..... | 19 |
| 3.1 Sensor de Monóxido de Carbono Alphasense CO-B4..... | 19 |
| 3.1.1 Princípio de Funcionamento | 19 |
| 3.1.2 Características do Sensor..... | 21 |
| 3.1.3 Equação Modelo do Sensor..... | 23 |
| 3.2 Sistema de Medição de CO | 25 |
| 3.2.1 Hardware | 25 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.2.2 | Software | 27 |
| 3.2.3 | Versão final do Equipamento de Medição de CO..... | 29 |
| 4 | CAPÍTULO IV | 31 |
| 4.1 | Geração das Misturas Padrão | 31 |
| 4.2 | Câmara de Exposição dos Sensores | 34 |
| 4.3 | Tempo de Resposta..... | 36 |
| 4.4 | Pré-Calibração | 39 |
| 4.5 | Repetibilidade..... | 42 |
| 4.6 | Deriva de Curto-Termo..... | 43 |
| 4.7 | Deriva de Longo-Termo | 47 |
| 4.8 | Interferentes | 49 |
| 4.8.1 | Efeito da Temperatura..... | 50 |
| 4.8.2 | Histerese..... | 57 |
| 4.9 | Cálculo da Incerteza Laboratorial..... | 58 |
| 5 | CAPÍTULO V..... | 60 |
| 5.1 | Método de Referência de Medição de Monóxido de Carbono | 60 |
| 5.2 | Ensaio de Intercomparação de Campo | 62 |
| 5.2.1 | Viseu – agosto 2015 | 63 |
| 5.2.2 | Central de Camionagem – setembro 2015 | 64 |
| 5.2.3 | Parque de Estacionamento – outubro 2015..... | 66 |
| 5.3 | Avaliação Estatística dos Resultados..... | 68 |
| 5.3.1 | Tratamento dos Dados..... | 69 |
| 5.3.2 | Incerteza entre Sensores de CO..... | 73 |
| 5.3.3 | Incerteza de campo do Sensor de CO | 74 |
| 5.3.4 | Crítérios de Avaliação | 75 |
| 6 | CAPÍTULO VI | 78 |
| | Conclusões..... | 78 |
| 6.1 | Conclusões..... | 78 |
| 6.2 | Trabalho Futuro..... | 80 |
| | BIBLIOGRAFIA | 81 |
| | ANEXOS | 85 |
| | Anexo I – Sensor Temperatura e Humidade Relativa DHT22 | 85 |
| | Anexo II – Sensor Pressão BMP180..... | 90 |
| | Anexo III – Código Arduino..... | 92 |
| | Anexo IV – Certificados de Calibração Controladores de Caudal Mássico | 95 |
| | Anexo V – Certificado da Mistura de Calibração de CO..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| Anexo VI – Sensor de Temperatura LM35 e Humidade Relativa HHH-4000..... | 104 |
|---|-----|

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Fotografia da estação fixa de medição de qualidade do ar de Ermesinde-Valongo pertencente à zona do Porto Litoral [4]. | 2 |
| Figura 1.2 Exemplo da instrumentação associada às medições fixas existente no interior de estação fixas de medição da poluição do ar [5]. | 2 |
| Figura 1.3 Fotografia de exemplos de métodos indicativos de poluentes atmosféricos por amostragem passiva [6]. | 3 |
| Figura 1.4 Exemplo da aplicação de modelos matemáticos de dispersão dos poluentes atmosféricos na obtenção de um mapa de concentrações estimadas de NO ₂ na cidade de Londres [7]. | 3 |
| Figura 1.5 Esquematização da mudança de paradigma associado às medições de qualidade do ar com a introdução dos sensores [9]. | 4 |
| Figura 2.1 Esquematização de uma célula eletroquímica amperimétrica[22]. | 11 |
| Figura 2.2 Fotografia dos sensores da Alphasense para medições de poluentes atmosféricos [25]. | 14 |
| Figura 2.3 Fotografia dum sensor resistivo da SGX SensorTech integrado na respetiva placa eletrónica para medições de poluentes atmosféricos [26]. | 15 |
| Figura 2.4 Fotografia dos sensores da Citytech da gama Sensoric [27]. | 16 |
| Figura 2.5 Fotografia dos sensores da Membrapor da gama Compact [28]. | 17 |
| Figura 3.1 Representação esquemática do sensor CO-B4 da Alphasense [31]. | 19 |
| Figura 3.2 Representação gráfica da variação da corrente em função da tensão elétrica no eléctrodo de trabalho [31]. | 21 |
| Figura 3.3 Fotografia da placa eletrónica Alphasense ISB. | 23 |
| Figura 3.4 Fotografia da placa Arduino Uno. | 25 |
| Figura 3.5 Fotografia do modelo de equipamento de medição de CO com os dois sensores utilizados nos testes laboratoriais e de campo. | 27 |
| Figura 3.6 Esquematização do programa definido para o equipamento de medição de CO utilizado nos ensaios laboratoriais e de campo. | 28 |
| Figura 3.7 Fotografia do protótipo final do modelo de equipamento de medição de CO. | 30 |
| Figura 4.1 Esquematização do sistema de geração dinâmica de atmosfera padrão de monóxido de carbono. | 32 |
| Figura 4.2 Fotografia do equipamento necessário para a geração das atmosferas padrão de CO na gama desejada entre 0 e 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. | 34 |
| Figura 4.3 Fotografia da câmara de exposição com o sensor de CO no seu interior. | 35 |
| Figura 4.4 Representação gráfica do registo do sinal dos dois sensores, em V, na determinação do tempo de resposta. | 38 |
| Figura 4.5 Representação gráfica da resposta do Sensor 1 em função da concentração de CO. | 40 |
| Figura 4.6 Representação gráfica da resposta do Sensor 2 em função da concentração de CO. | 40 |
| Figura 4.7 Representação gráfica da deriva de curto-termo para os dois sensores em função da concentração de CO. | 47 |
| Figura 4.8 Representação gráfica da sensibilidade dos dois sensores em função da temperatura e respetivas curvas de melhor ajuste lineares e quadráticas. | 52 |
| Figura 4.9 Representação gráfica do valor da ordenada na origem da reta de calibração dos dois sensores em função da temperatura. | 53 |
| Figura 4.10 Representação gráfica do valor de $\partial V_{AE_{zero}-WE_{zero}}$ de cada sensor e a curva de melhor ajuste para a gama de temperaturas dos ensaios. | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.1 Esquema do analisador de monóxido de carbono Horiba APMA-370 [49]..... | 60 |
| Figura 5.2 Gráfico da variação das concentrações de CO em Viseu de 17 a 26 de agosto medidas pelo método de referência e pelos dois sensores em avaliação | 63 |
| Figura 5.3 Histograma das concentrações atmosféricas de CO obtidas pelo método de referência na campanha de medições em Viseu de 17 a 26 de agosto..... | 64 |
| Figura 5.4 Fotografia do equipamento com os sensores durante as medições na Estação de Camionagem de 11 a 27 de setembro. | 65 |
| Figura 5.5 Gráfico da variação das concentrações de CO numa Estação de Camionagem de 11 a 27 de setembro medidas pelo método de referência e pelos dois sensores em avaliação | 65 |
| Figura 5.6 Gráfico do histograma das concentrações atmosféricas de CO obtidas pelo método de referência na campanha de medições numa Estação de Camionagem de 11 a 27 de setembro...66 | 66 |
| Figura 5.7 Fotografia do equipamento com os sensores durante as medições no Parque de Estacionamento de 8 a 22 de outubro. | 67 |
| Figura 5.8 Gráfico da variação das concentrações de CO num parque de estacionamento subterrâneo de 8 a 22 de outubro medidas pelo método de referência e pelos dois sensores em avaliação | 67 |
| Figura 5.9 Gráfico do histograma das concentrações atmosféricas de CO obtidas pelo método de referência na campanha de medições num parque de estacionamento subterrâneo de 8 a 22 de outubro..... | 68 |
| Figura 5.10 - Gráfico com as curvas de correlação antes e depois da remoção dos pares de dados considerados <i>outliers</i> entre o método de referência e o sensor 1, o método de referência e o sensor 2, e entre o sensor 1 e o sensor 2. | 70 |
| Figura 5.11 Representação gráfica do valor de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ de cada sensor, curva de melhor ajuste para o sensor 1 e a curva encontrada para o sensor 2 com base nos resultados da intercomparação. | 72 |
| Figura 5.12 Representação gráfica da incerteza expandida relativa de cada sensor em função da concentração de monóxido de carbono..... | 76 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 — Descrição das principais características técnicas dos sensores de gases em medições de qualidade do ar..... | 8 |
| Tabela 2.2 — Resumo dos poluentes e principais características dos respetivos sensores da Alphasense [25]..... | 13 |
| Tabela 2.3 — Resumo dos poluentes e principais características dos respetivos sensores da SGX SensorTech [26]. | 15 |
| Tabela 2.4 — Resumo dos poluentes e principais características dos sensores da Citytech [27]. | 16 |
| Tabela 2.5 — Resumo dos poluentes e principais características dos sensores da Membrapor [28]. | 17 |
| Tabela 3.1 — Resumo das principais características do sensor da Alphasense CO-B4 [33]. | 22 |
| Tabela 3.2 — Custos unitários dos componentes que integram o protótipo final de medição de CO..... | 29 |
| Tabela 4.1 — Valores de incerteza expandida absoluta e relativa na gama de concentrações de CO geradas pelo sistema de diluição dinâmico..... | 33 |
| Tabela 4.2 — Resultados de cada um dos sensores, para a mesma concentração de CO em função do caudal dentro da câmara de exposição..... | 36 |
| Tabela 4.3 — Resultado dos tempos de resposta em segundos obtidos para os dois sensores nos três ensaios realizados. | 37 |
| Tabela 4.4 — Quadro resumo com a resposta dos dois sensores em teste para várias concentrações de monóxido de carbono..... | 39 |
| Tabela 4.5 — Quadro resumo com os parâmetros da equação modelo (Equações 3.9 e 3.10) da resposta para o Sensor 1 e do Sensor 2 obtidos após a calibração em toda a gama de calibração..... | 41 |
| Tabela 4.6 — Quadro resumo dos valores reais de CO com os valores calculados a partir do modelo obtido para cada um dos sensores e indicação do respetivo erro..... | 41 |
| Tabela 4.7 — Quadro resumo dos valores reais de CO com os valores calculados a partir do modelo obtido para cada um dos sensores e indicação do respetivo erro..... | 43 |
| Tabela 4.8 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores em cinco dias consecutivos para uma concentração de 0% fim de escala..... | 44 |
| Tabela 4.9 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores em cinco dias consecutivos para uma concentração de 40% fim de escala. | 45 |
| Tabela 4.10 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores em cinco dias consecutivos para uma concentração de 80% fim de escala. | 46 |
| Tabela 4.11 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores ao longo de três meses para uma concentração 0 de 50% fim de escala, e as respetivas incertezas associadas à deriva de longo termo de zero e de span..... | 48 |
| Tabela 4.12 — Quadro resumo dos valores da diferença dos dois elétrodos em cada um dos sensores a 0, 40 e 80% FE para as diferentes temperaturas do teste, e respetivos parâmetros da reta de calibração (S_{WE} e Ordenada na Origem) | 51 |
| Tabela 4.13 — Quadro resumo dos valores de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ obtido em cada uma das diferentes temperaturas do teste. | 54 |
| Tabela 4.14 — Quadro resumo dos valores reais de CO com os valores calculados a partir do modelo com a correção do efeito de temperatura obtido para cada um dos sensores e indicação do respetivo resíduo..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Tabela 4.15 — Quadro resumo dos valores medidos de CO nas diferentes concentrações nas duas rampas crescentes e na rampa decrescente. | 57 |
| Tabela 4.16 — Quadro resumo com os valores de Histerese obtidos nos dois sensores nas concentrações 20, 40, 60 e 80% de FE. | 58 |
| Tabela 4.17 — Resumo dos valores de incerteza padrão obtidos nos diversos ensaios de determinação de características de desempenho dos dois sensores de CO. | 59 |
| Tabela 5.1 — Quadro resumo com os valores máximos e do analisador para as características de desempenho exigidos. | 61 |
| Tabela 5.2 — Quadro resumo com os valores dos coeficientes das retas de regressão linear da resposta dos sensores com e sem correção do efeito da temperatura <i>versus</i> método de referência. .. | 71 |
| Tabela 5.3 — Quadro resumo com os valores médios, mínimos e máximos obtidos na intercomparação de quinze dias pelo método de referência, sensor 1 e sensor 2. | 73 |
| Tabela 5.4 — Resumo dos parâmetros estatísticos obtidos na comparação dos dois sensores com o método de referência. | 75 |

Índice de Equações

| | |
|---|----|
| $C_{OXI} + ne = C_{RED}$ (reação · de · redução · no · cátodo) , 2.1 | 11 |
| $A_{RED} = A_{OXI} + me$ (reação · de · oxidação · no · ânodo) , 2.2 | 11 |
| $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$, 3.1 | 20 |
| $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$, 3.2 | 20 |
| $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$, 3.3 | 20 |
| $I_M = k \times C_T$, 3.4 | 21 |
| $V_{WE} = V_{CO} + V_{WEzero} + V_{WEpcb}$, 3.5 | 23 |
| $V_{AE} = V_{AEzero} + V_{AEpcb}$, 3.6 | 24 |
| $V_{CO} = (V_{WE} - V_{AE}) - (V_{WEpcb} - V_{AEpcb})$, 3.7 | 24 |
| $[CO] = A \times (V_{WE} - V_{AE}) + \left(\frac{B}{S_{WE}} \right)$, 3.8 | 24 |
| $A = \frac{1}{S_{WE}}$, 3.9 | 24 |
| $B = (V_{AEpcb} - V_{WEpcb})$, 3.10 | 25 |
| $C = \frac{(C_P \times Q_P + C_Z \times Q_Z)}{(Q_P + Q_Z)}$, 4.1 | 32 |
| $u(\text{desv.linea}) = \text{Re síduo}_{MÁX} / \sqrt{3}$, 4.2 | 42 |
| $s_r = \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R})^2}{N-1}}$, 4.3 | 42 |
| $D_{SS} = \frac{\sum_{i=1}^{N-3} R_{s,depois} - R_{s,antes} }{N-3}$, 4.4 | 43 |
| $D_{L,z} = (C_{z,2} - C_{z,1}) $, 4.5 | 47 |
| $D_{L,s} = \left \frac{(C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{L,z}}{C_{s,1}} \right \times 100\%$, 4.6 | 47 |
| $u_{zd} = \frac{D_{L,z}}{\sqrt{3}}$, 4.7 | 48 |
| $u_{sd} = \frac{\frac{D_{L,s}}{100} \times VL}{\sqrt{3}}$, 4.8 | 48 |
| $V_{WE} = V_{[CO]} + V_{WEzero} + \partial V_{WEzero}(T) + V_{WEpcb}$, 4.9 | 53 |
| $V_{AE} = V_{AEzero} + \partial V_{AEzero}(T) + V_{AEpcb}$, 4.10 | 53 |
| $V_{[CO]} = (V_{WE} - V_{AE}) + (V_{pcbAE} - V_{pcbWE}) + (\partial V_{AEzero}(T) - \partial V_{WEzero}(T))$, 4.11 | 54 |

$$[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE})}{S_{WE}(T)} + \frac{B + C}{S_{WE}(T)}, \quad 4.12 \dots\dots\dots 54$$

$$C = \partial V_{AEzero-WEzero}(T) = \partial V_{AEzero}(T) - \partial V_{WEzero}(T), \quad 4.13 \dots\dots\dots 54$$

$$Sensor1[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE}) + 0,011 + (1,98 \times 10^{-4} T^2 - 3,68 \times 10^{-3} T + 0,0086)}{-3,49 \times 10^{-5} T^2 + 4,09 \times 10^{-3} T + 0,252}, \quad 4.14 \dots\dots\dots 55$$

$$Sensor2[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE}) - 0,011 + (2,32 \times 10^{-4} T^2 - 1,03 \times 10^{-2} T - 0,0210)}{-4,84 \times 10^{-5} T^2 + 4,82 \times 10^{-3} T + 0,304}, \quad 4.15 \dots\dots\dots 55$$

$$u(\text{Efeito Temp}) = \text{Resíduo}_{MÁX} / \sqrt{3}, \quad 4.16 \dots\dots\dots 56$$

$$u(\text{Histerese}) = \text{Histerese}_{MÁX} / \sqrt{3}, \quad 4.17 \dots\dots\dots 58$$

$$Sensor2[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE}) - 0,011 + (1,98 \times 10^{-4} T^2 - 3,68 \times 10^{-3} T - 0,0914)}{-4,84 \times 10^{-5} T^2 + 4,82 \times 10^{-3} T + 0,304}, \quad 5.1.72$$

$$u^2(\text{entre - sensores}) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2ny^2}, \quad 5.2 \dots\dots\dots 73$$

$$u_{MC}^2(y_i) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2, \quad 5.3 \dots\dots\dots 74$$

$$u(x_i) = \frac{u(\text{entre - método - referencia})}{\sqrt{2}}, \quad 5.4 \dots\dots\dots 74$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2, \quad 5.5 \dots\dots\dots 74$$

$$W_{Sensor_1}(y_i) = 2,04 \times \frac{\sqrt{1,48 \times 10^{-3} \times x_i^2 + 1,19 \times 10^{-4} \times x_i + 1,30 \times 10^{-2}}}{1,0454 \times x_i + 0,0013}, \quad 5.6 \dots\dots\dots 75$$

$$W_{Sensor_2}(y_i) = 2,04 \times \frac{\sqrt{3,27 \times 10^{-4} \times x_i^2 - 4,83 \times 10^{-4} \times x_i + 1,10 \times 10^{-2}}}{0,9698 \times x_i + 0,0080}, \quad 5.7 \dots\dots\dots 75$$

Lista de Siglas, Acrónimos e Abreviaturas e Símbolos

(Listas ordenadas por ordem alfabética)

| | |
|-------------------|--|
| CEN | Comité Europeu de Normalização |
| CO | Monóxido de Carbono |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| COV | Compostos Orgânicos Voláteis |
| FE | Fim de escala de um equipamento de medição |
| H ₂ | Hidrogénio |
| H ₂ S | Sulfureto de Hidrogénio |
| ISEP | Instituto Superior de Engenharia do Porto |
| JCGM | Joint Committee for Guides in Metrology |
| JRC | Joint Research Center |
| NH ₃ | Amónia |
| NO | Monóxido de Azoto |
| NO ₂ | Dióxido de Azoto |
| O ₃ | Ozono |
| OMS | Organização Mundial de Saúde |
| Pb | Chumbo |
| PM ₁₀ | Partículas atmosféricas com um diâmetro inferior a 10 µm |
| PM _{2,5} | Partículas atmosféricas com um diâmetro inferior a 2,5 µm |
| SO ₂ | Dióxido de Enxofre |
| Span | Denominação de um determinado valor genérico de concentração de um composto gasoso diferente de zero |
| UE | União Europeia |

1 CAPÍTULO I

Introdução

1.1 Contextualização do Tema do Projeto

A qualidade do ar tem vindo a assumir uma maior importância nas sociedades ocidentais, consequência do empenho dos governos em implementarem modelos de desenvolvimento cada vez mais sustentados. Longe estão os tempos em que os países mais industrializados foram surpreendidos, nos anos subsequentes à revolução industrial, com fenómenos agudos de poluição do ar, ou no século passado com o acentuar do fenómeno das chuvas ácidas no Norte da Europa [1] e o *smog* fotoquímico nas grandes cidades inglesas e da América do Norte [2]. Hoje, apesar de estes fenómenos ainda ocorrerem em países em desenvolvimento, as sociedades mais avançadas têm implementado políticas de controlo da poluição atmosférica, tendo como objetivo o cumprimento dos valores guia da Organização Mundial de Saúde (OMS), estabelecidos em resultado de décadas de estudos que relacionam o aumento da mortalidade com a poluição do ar [3].

No espaço da União Europeia (EU), foi publicada em 2008 a diretiva 2008/50/CE do parlamento europeu e do conselho de 21 de Maio relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa, transposta para o direito português em 2010 pela publicação do Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de setembro. Esta diretiva fixa os objetivos para a qualidade do ar ambiente tendo em conta as normas, as orientações e os programas da OMS, destinados a evitar, prevenir ou reduzir as emissões de poluentes atmosféricos. Os principais poluentes considerados pela presente legislação como indicadores da qualidade do ar são o monóxido de carbono (CO), dióxido de azoto (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), partículas em suspensão com um diâmetro inferior a 10 µm (PM₁₀), partículas em suspensão com um diâmetro inferior a 2,5 µm (PM_{2,5}), ozono (O₃), chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni), arsénio (As), benzeno (C₆H₆) e Benzo(a)pireno (BaP).

Segundo a diretiva 2008/50/CE, os estados membros têm de proceder à avaliação da qualidade do ar visando a avaliação das concentrações face aos valores limites estabelecidos, segundo uma metodologia de monitorização que resulta da avaliação prévia das concentrações dos poluentes observados em todo o território. Face aos valores obtidos nessa fase preliminar, a diretiva define três diferentes técnicas de avaliação da poluição do ar que os estados membros são obrigados a executar para reportar anualmente à Comissão:

- **Medições fixas:** medições realizadas com métodos de referência ou equivalentes definidos pela diretiva, normalmente em estações fixas de qualidade do ar (Figura 1.1 e Figura 1.2), em locais onde a pré-avaliação observou níveis de concentração superiores aos limiares superiores de avaliação, cerca de 60 a 80% do valor limite (valor máximo definido para proteção da saúde humana ou dos ecossistemas). Nos locais selecionados, estas medições são realizadas de forma contínua ou quase contínua, dependendo do poluente, e visam a verificação do cumprimento dos valores limite.



Figura 1.1 Fotografia da estação fixa de medição de qualidade do ar de Ermesinde-Valongo pertencente à zona do Porto Litoral [4].



Figura 1.2 Exemplo da instrumentação associada às medições fixas existente no interior de estação fixas de medição da poluição do ar [5].

- **Medições indicativas:** medições realizadas com métodos alternativos (Figura 1.3), como complemento às medições fixas, em zonas onde são espectáveis valores de concentração inferiores aos limiares superiores de avaliação e superiores aos limiares inferiores de avaliação (cerca de 30 a 40% do valor limite). Contrariamente às medições fixas que requerem medições durante todo o ano, as medições indicativas apenas têm que ser realizadas por um período mínimo de 14% do ano (normalmente sob a forma de oito semanas distribuídas uniformemente ao longo do ano).

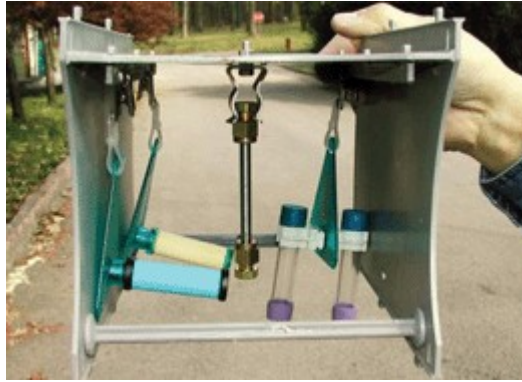


Figura 1.3 Fotografia de exemplos de métodos indicativos de poluentes atmosféricos por amostragem passiva [6].

- **Modelação:** técnica de simulação dos fenómenos que ocorrem na natureza, que permite estimar a concentração dos poluentes num conjunto de pontos com base num conjunto de variáveis que a influenciam. Os modelos matemáticos aplicados no âmbito da diretiva têm que ter uma incerteza até 50% e podem ser utilizados igualmente como complemento às medições fixas e indicativas nas zonas onde as concentrações previstas se situam abaixo do limiar superior de avaliação, ou serem utilizados de forma isolada ou como complemento de estimativas objetivas em zonas onde as concentrações previstas se situam abaixo do limiar inferior de avaliação (Figura 1.4).

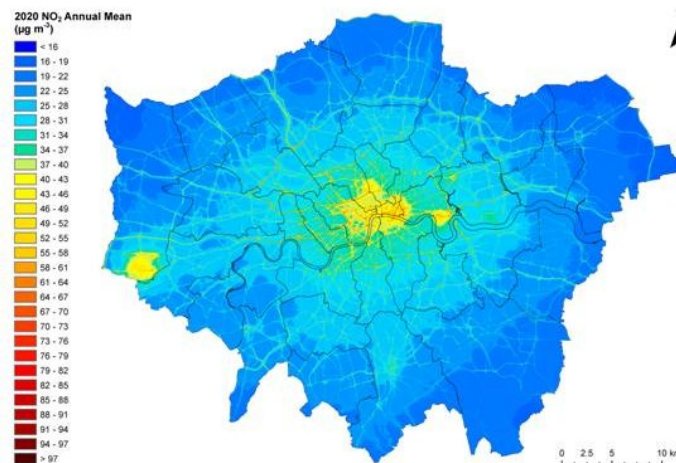


Figura 1.4 Exemplo da aplicação de modelos matemáticos de dispersão dos poluentes atmosféricos na obtenção de um mapa de concentrações estimadas de NO₂ na cidade de Londres [7].

Verificam-se três principais diferenças entre as medições fixas e as medições indicativas:

- As medições fixas resultam da execução de métodos definidos por normas europeias, baseados nos respetivos princípios físicos de medição através do método de referência. As medições indicativas resumem outras abordagens instrumentais ou técnicas analíticas de química molhada, para a medição dos poluentes atmosféricos.

- Os objetivos de qualidade dos dados definidos para as medições fixas são mais exigentes, com requisitos de valores de incerteza inferiores aos valores de incerteza definidos para os métodos indicativos. A título de exemplo, para o monóxido de carbono, a incerteza expandida máxima permitida para a medição na zona do valor limite é de 15% nos métodos previstos para medições fixas, e de 25% nos métodos previstos para medições indicativas.
- As medições fixas têm que abranger um ano civil completo, com capacidade de resolução horária das concentrações medidas, enquanto as medições indicativas apenas o têm que fazer durante um período mínimo de 14% do ano.

Para os poluentes gasosos, a principal metodologia utilizada no âmbito das medições indicativas é a amostragem passiva (Figura 1.3). Esta técnica, baseada no princípio de difusão molecular do poluente num volume de ar em contacto com uma superfície reativa, apresenta como principal vantagem o baixo custo, a simplicidade na utilização e uma componente analítica de baixa complexidade. Contudo, uma das principais desvantagens desta metodologia face às medições fixas de medição em contínuo é não permitir o conhecimento da variabilidade temporal dos níveis de concentração em cada uma das oito semanas, visto que os amostradores passivos apenas permitem a obtenção do valor de concentração médio relativo ao período de amostragem.

A revolução tecnológica realizada nos últimos 10 anos nos sensores de gases, em que a principal evolução foi a capacidade de poder medir poluentes gasosos em $\mu\text{g.m}^{-3}$, quando anteriormente se conseguia medir apenas em mg.m^{-3} , começa a despertar forte interesse na aplicação destes sensores em medições de diversos poluentes atmosféricos, enquadradas nas medições indicativas previstas na Diretiva Europeia [8]. Para além deste contexto, sendo estes sensores uma ferramenta de avaliação de qualidade do ar de baixo custo, de fácil utilização, e potencialmente integrados em sistemas portáteis, abrem portas a novas metodologias de avaliação da qualidade do ar em tempo real, conjugando elevada resolução temporal com elevada resolução espacial. Esta nova geração de sensores, com gamas de medição mais adequadas às concentrações atmosféricas dos poluentes, representam uma oportunidade para criar redes de sensores em grandes áreas, preconizando uma mudança de paradigma na avaliação da poluição do ar (Figura 1.5).

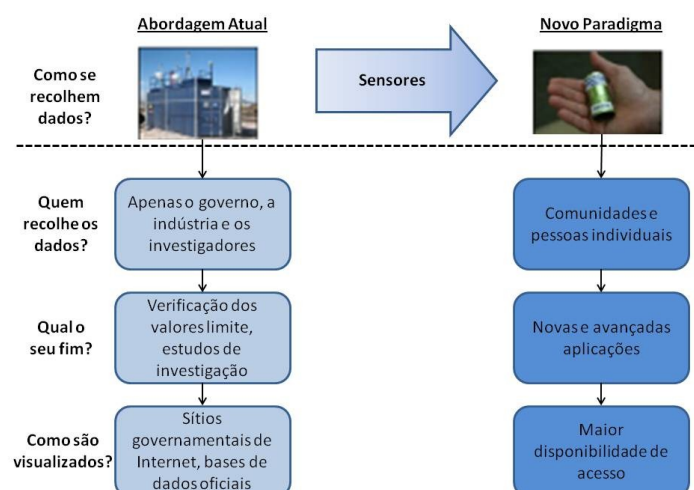


Figura 1.5 Esquematização da mudança de paradigma associado às medições de qualidade do ar com a introdução dos sensores [9].

No entanto, ainda são várias as limitações na utilização de sensores em medições reais e na qualidade dos dados obtidos, principalmente com a questão da comparabilidade dos dados e da melhor forma de utilização da informação recolhida a partir de conjuntos de dados [9]. Vários trabalhos recentes têm sido realizados pela comunidade científica e fabricantes de sensores, com o intuito de implementarem ferramentas de melhoramento dos dados obtidos, quer no aperfeiçoamento dos sensores bem como no desenvolvimento de metodologias de validação e tratamento dos dados [10].

1.2 Objetivos e Motivação

Face ao contexto descrito anteriormente e aproveitando a experiência profissional de 20 anos na área em estudo, surgiu a motivação de testar esta nova metodologia de medição de poluentes atmosféricos.

Assim, para além de fazer uma pesquisa bibliográfica sobre os sensores de qualidade do ar, fundamentos teóricos, sua aplicabilidade e modelos comerciais atualmente existentes no mercado, será objetivo deste trabalho o ensaio de um sensor para a medição de um poluente atmosférico previsto no Decreto-Lei n.º 102/2010 e a sua caracterização metrológica, baseada nas metodologias existentes e normalmente aplicadas a sistemas de medição de qualidade do ar. Com esse objetivo o sensor será integrado num dispositivo a ser desenvolvido para esse efeito, que permitirá a recolha dos dados obtidos pelo sensor e por outros parâmetros necessários à obtenção do valor de concentração do sensor.

Serão preconizados ensaios laboratoriais numa primeira fase, sendo realizada numa segunda fase uma campanha de intercomparação com o método de referência, com o objetivo de quantificar a incerteza das medições obtidas pelo sensor em avaliação.

1.3 Organização do Relatório

Este relatório está dividido em seis partes, sendo o primeiro capítulo constituído pela Introdução, seguido de um capítulo teórico dedicado aos sensores de qualidade do ar: tipos, princípio de funcionamento, aplicabilidade e diferentes marcas de sensores. O terceiro capítulo descreve a solução escolhida para a realização do equipamento de medição baseado no sensor, seguindo-se um capítulo totalmente dedicado à caracterização metrológica do sensor. O penúltimo capítulo é constituído pela descrição da intercomparação entre os sensores e o método de referência, tratamento e avaliação dos resultados com a estimativa da incerteza associada às medições com os sensores. Finalmente o último capítulo resumirá as principais conclusões do trabalho realizado, bem como sugestões de continuação de trabalho a realizar posteriormente.

2 CAPÍTULO II

Sensores de Poluentes Atmosféricos

Neste capítulo são apresentados os requisitos fundamentais que os sensores de parâmetros gasosos de qualidade do ar dever cumprir para poderem ser utilizados na medição de poluentes atmosféricos. São igualmente resumidas as principais metodologias de funcionamento deste tipo de sensores, fazendo-se uma descrição teórica mais aprofundada dos sensores amperimétricos, visto ser o tipo de sensor utilizado neste trabalho. Finalmente é apresentado um conjunto de marcas comerciais de sensores, com o resumo, para cada uma delas, da gama de poluentes e principais características deles.

2.1 Requisitos específicos dos sensores

A utilização de sensores aplicados à determinação de gases tem sido vasta nas últimas décadas. Contudo, o âmbito de aplicação tem sido caracterizado pela existência de concentrações elevadas num contexto de higiene industrial e emissões gasosas. A utilização de sensores integrados em metodologias apropriadas à caracterização da poluição do ar ambiente exterior, implica ter em consideração três características principais, que se enumeram de seguida:

1. **Sensibilidade:** Esta é a característica mais importante neste tipo de aplicações. Mesmo em ambientes urbanos, as concentrações dos poluentes atmosféricos (NO , NO_2 , SO_2 , O_3 , C_6H_6) situam-se apenas na ordem das dezenas e centenas de $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mesmo para o CO , com concentrações mais elevadas, estas podem chegar até aos $9\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11]. Apesar de haver uma vasta gama de sensores gasosos, este tipo de aplicação requer sensores que permitam medir de forma consistente poluentes em concentrações na ordem dos $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$, típicas do ar ambiente.
2. **Custo:** A utilização de sensores com custos de aquisição substancialmente mais baixos comparativamente com os equipamentos que utilizam os métodos de referência, permite a realização de estudos com vários sensores em paralelo, permitindo ter uma elevada resolução espacial em zonas com gradientes acentuados de concentração, como é o caso dos ambientes urbanos, e que anteriormente apenas eram avaliadas com algumas estações de monitorização fixas dispersas por zonas de reduzida representatividade espacial.
3. **Gama dinâmica:** A utilização destes sensores em ambientes urbanos, com maior heterogeneidade das concentrações, faz com que seja importante a gama dinâmica do sensor, traduzido pela capacidade deste em responder de forma rápida às acentuadas variações das concentrações atmosféricas dos poluentes emitidos, por exemplo, pelo tráfego automóvel.

Num âmbito mais específico, a escolha dos sensores obriga a que sejam tidos em conta diversos fatores de funcionamento dos mesmos. Na Tabela 2.1 estão reunidos fatores importantes a serem considerados na escolha de sensores para medições de poluentes atmosféricos.

Tabela 2.1 — Descrição das principais características técnicas dos sensores de gases em medições de qualidade do ar.

| | |
|---|---|
| Sensibilidade a fatores meteorológicos | As variações de temperatura e de humidade relativa que se fazem sentir no ambiente envolvente ao sensor podem influenciar a sua resposta. A mitigação destes fatores ou, caso sejam significativos, o seu conhecimento, é de extrema importância para a obtenção de resultados fiáveis. A sensibilidade à velocidade do vento e à exposição direta do sol também são fatores a ter em conta. |
| Consumo Energético | A potencial utilização deste tipo de sensores em equipamentos móveis requer a utilização de baterias para o fornecimento de energia elétrica. Quanto menor for o consumo energético do sensor, maior será a autonomia do sistema de medição. Mesmo em dispositivos fixos, a integração de um sensor num sistema de baterias de menor dimensão, permite a utilização desse dispositivo de uma forma mais simplificada. |
| Tempo de estabilização | Os sensores de gases podem apresentar algum tempo até que o sinal seja considerado estável. Esta questão é mais crítica nos casos em que se pretenda a utilização de um sensor num equipamento móvel. |
| Tempo de resposta | Os sensores de gases podem apresentar diferentes tempos de resposta à alteração da concentração atmosférica do poluente alvo. Visto que a utilização do sensor poderá ser realizada num contexto em que seja necessária uma elevada resolução temporal, será conveniente que o sensor responda o mais rápido possível. Para zonas remotas, esta característica assume uma menor importância. |
| Sensibilidade cruzada | Num sistema ideal, o sensor só deveria ser sensível às variações de concentração do poluente atmosférico alvo. Contudo, na prática os sensores apresentam normalmente sensibilidade a outros poluentes que não apenas o poluente alvo. Será desejável que esta sensibilidade cruzada seja a menor possível e que esteja bem caracterizada. |
| Deriva da linha de base do sensor | A resposta do sensor à ausência de concentração do poluente alvo deverá ser o mais estável possível ao longo do período de utilização do mesmo. |
| Sensibilidade do sensor | Para além do sensor ter que apresentar sensibilidade nas gamas mais baixas de concentração dos poluentes atmosféricos, o fator de resposta deverá ser o mais estável possível ao longo do tempo de utilização do sensor. |

Como não existem sensores ideais de gases, a escolha de um determinado sensor será consequência da compatibilização entre o objetivo das medições, os recursos técnicos disponíveis, o tipo de ambiente onde se pretenda fazer as medições e as características fornecidas pelo fabricante do sensor.

2.2 Tipo de Sensores de Gases

É vasta a gama de sensores de gases utilizados em medições de poluentes atmosféricos. Nos últimos anos, com o contínuo desenvolvimento tecnológico, tem aumentado a diversidade do tipo de sensores utilizados [9]. O mais recente exemplo da aplicação de novos materiais neste tipo de sensores são os primeiros estudos da utilização do Grafeno em sensores de qualidade do ar, nomeadamente na medição do NO₂ [12].

A maioria dos sensores gasosos disponíveis no mercado apresenta três princípios de funcionamento distintos: sensores resistivos, óticos e eletroquímicos.

2.2.1 Sensores Resistivos

O princípio de medição dos sensores resistivos é baseado na variação da resistência ou condutividade dum óxido de metal quando exposto a diferentes concentrações de um determinado composto gasoso. De todos os elementos metálicos, o óxido de estanho (SnO_2) é o mais utilizado neste tipo de sensores em resultado de ser bastante reativo com um número elevado de compostos gasosos [8]. As propriedades de deteção destes óxidos metálicos baseiam-se na reação entre o óxido de metal semiconductor e os gases oxidantes ou redutores, produzindo alterações na condutividade do metal. O óxido de estanho é utilizado sob a forma de pequenos grãos porosos ou películas finas ou espessas depositadas num substrato de alumina ou sílica.

Estes sensores têm um elemento de aquecimento, normalmente em platina, que é usado para regular a temperatura do sensor. Os sensores são normalmente aquecidos a valores de temperatura entre 200 e 400 °C, visando aumentar a sensibilidade e diminuir o tempo de resposta. A temperatura de aquecimento do sensor é um dos parâmetros mais críticos, visto que o óxido de metal utilizado exhibe diferentes respostas para diferentes temperaturas [13]. Para cada composto gasoso, a seleção da melhor temperatura operacional do sensor é feita de forma a maximizar a sensibilidade e minimizar a interferência de outros gases, que é claramente uma das maiores limitações deste tipo de sensores. Contudo, nos últimos anos esta limitação tem sido minimizada através da utilização de camadas finas de outros metais (por exemplo nano partículas), que ao reagirem com os gases interferentes, funcionam como catalisador ou filtro [14].

Os sensores resistivos podem responder a uma vasta gama de concentrações de gases, desde alguns $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [15], a vários milhares de $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [16]. Estes sensores podem apresentar dimensões muito pequenas, na ordem da dezena de milímetros.

2.2.2 Sensores Óticos

2.2.2.1 *Sensor por absorção de infravermelho*

O principal tipo de sensor ótico utilizado na medição de compostos gasosos é o sensor por absorção de infravermelho, com vasta utilização na medição do dióxido de carbono (CO_2).

No interior deste tipo de sensores, a irradiação das moléculas do gás alvo por um feixe de luz infravermelha, faz com que esta seja absorvida em determinados comprimentos de onda, característicos da molécula que absorve a radiação. A intensidade de absorção da radiação pela molécula do poluente gasoso alvo é descrita pela equação de Beer-Lambert [17].

Para além de ser vastamente utilizado na medição do CO_2 , este princípio de medição é também utilizado em sensores na medição de hidrocarbonetos, numa faixa de gama que vai dos $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ até aos $\text{cmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8].

A resposta deste sensor é bastante bem definida por equações modelo, aperfeiçoadas ao longo dos anos de utilização deste sensor, demonstrando ainda uma resposta muito rápida na casa das dezenas de segundos.

Os diversos hidrocarbonetos capazes de serem detetados pelo sensor de infravermelhos apresentam um padrão de absorção da radiação semelhante (originada pela ligação Carbono-

Hidrogênio). Por essa razão, todos os hidrocarbonetos funcionam como interferentes na leitura de um hidrocarboneto específico. No caso do CO₂, o seu perfil de absorção é muito singular, permitindo assim uma elevada sensibilidade [18].

Estes sensores apresentam um tamanho abaixo de 10 mm e um consumo na ordem das poucas centenas de mW.

2.2.2.2 *Sensor de Fotoionização*

No interior deste tipo de sensores, um feixe de luz ultravioleta de elevada energia incidente no gás objeto de análise, faz com que as ligações das moléculas sejam quebradas. Os iões resultantes apresentam carga elétrica e, quando expostos a um campo elétrico externo, geram uma corrente que é proporcional à concentração das moléculas no interior do detetor [19].

Qualquer composto orgânico volátil (COV), com um potencial de ionização inferior ou igual ao potencial de ionização da lâmpada usada, pode ser medido através deste princípio de funcionamento. Contudo, a vasta gama de compostos orgânicos detetáveis faz com que este sensor só seja adequado na medição em ambientes caracterizados pela existência de apenas um composto orgânico volátil dominante. Para cada composto, o sensor apresenta uma sensibilidade específica fornecida pelo respetivo fabricante.

Estes sensores apresentam um tamanho abaixo de 20 mm e um consumo na ordem das poucas centenas de mW.

2.2.3 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos podem ser divididos em três classes principais, de acordo com o princípio de operação: amperimétricos, potenciométricos e condutimétricos. Destes, os sensores amperimétricos são aqueles com maior utilização no âmbito de aplicação deste estudo. Os outros dois tipos de sensores têm como característica diferenciadora do primeiro, a grandeza medida que é relacionada com o composto gasoso a monitorar. No sensor eletroquímico potenciométrico, as reações eletroquímicas ocorridas no sensor permitem a medição da tensão em circuito aberto entre os dois eléctrodos, sendo essa tensão normalmente proporcional ao logaritmo da concentração do gás [20]. No sensor condutimétrico, a concentração do gás alvo é relacionado com a leitura da condutância da célula eletroquímica, sendo esta recíproca da resistência [21].

A teoria e principais características dos sensores eletroquímicos (amperimétricos) serão apresentadas na secção seguinte.

2.3 Sensor Amperimétrico de Gases

Genericamente, um sensor eletroquímico amperimétrico de gases, denominado no âmbito deste trabalho apenas como sensor amperimétrico, é definido em função da temperatura a que este é operado. Há dois grupos principais de sensores amperimétricos bem representados por dois tipos de sensores de vasta utilização: sensores comerciais de gases de eletrólito líquido, utilizados à

temperatura ambiente em aplicações de higiene industrial e os sensores de oxigénio de eletrólito sólido de alta temperatura usados no ramo automóvel. No âmbito deste trabalho, o sensor utilizado utiliza eletrólito líquido à temperatura ambiente visto ser utilizado para a medição de um poluente gasoso existente na atmosfera à temperatura ambiente.

Os sensores amperimétricos podem assumir outro tipo de denominações tais como sensores voltamétricos, sensores de microcélulas de combustível, sensores polarográficos, amperoestáticos, entre outras [20].

2.3.1 Fundamentos Teóricos

Na Figura 2.1 é apresentada a configuração de uma célula eletroquímica simples de dois eléctrodos: o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo em contacto com uma solução eletrolítica. A aplicação de uma determinada tensão eléctrica entre os dois eléctrodos, faz com que os compostos químicos electro ativos presentes no eletrólito e à superfície do eléctrodo de trabalho, comecem a participar nas reacções eletroquímicas de oxidação-redução nas superfícies de cada um dos eléctrodos.

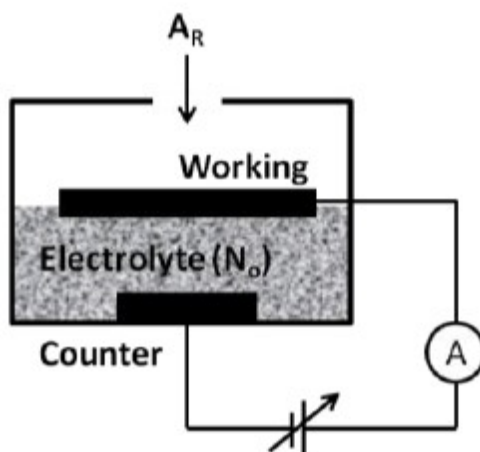


Figura 2.1 Esquematização de uma célula eletroquímica amperimétrica[22].

As equações 2.1 e 2.2 traduzem, respetivamente, a reacção de redução que ocorre no Cátodo e a reacção de oxidação que ocorre no Ânodo.

$$C_{OXI} + ne = C_{RED} \text{ (reacção de redução no cátodo) } , \quad 2.1$$

$$A_{RED} = A_{OXI} + me \text{ (reacção de oxidação no ânodo) } , \quad 2.2$$

Quando o ânodo e o cátodo são sujeitos a uma determinada tensão eléctrica, a reacção que ocorre no cátodo utiliza os electrões do ânodo (ne) que reagem com a espécie oxidada C_{OXI} para produzir a espécie reduzida C_{RED} . No ânodo, a espécie reduzida A_{RED} reage para formar a espécie oxidada A_{OXI} libertando electrões no ânodo (me). O desequilíbrio provocado pelas reacções, em que há um excesso de electrões no ânodo e uma lacuna destes no cátodo, associado ao facto dos eléctrodos

estarem ligados por um circuito externo, provoca um deslocamento de elétrons. Segundo a Lei de Faraday, o número de elétrons gerados, ou utilizados numa determinada reação, está diretamente correlacionado com uma determinada quantidade de moléculas intervenientes nessa mesma reação, sendo desta forma, e segundo a Lei de Nerst, a corrente gerada proporcional à concentração do composto gasoso em contacto com o eléctrodo [23].

Numa célula eletroquímica para medição de gases, a corrente elétrica é produzida quando a célula é exposta a uma atmosfera gasosa que contém um composto electroativo, que se difunde por uma membrana gasosa até entrar em contacto com a superfície do eléctrodo de trabalho, iniciando assim a participação em reações eletroquímicas de oxidação-redução. Esta membrana gasosa pode ter características seletivas, permitindo apenas deixar passar o composto gasoso alvo, podendo assim eliminar determinados compostos gasosos que se comportem como interferentes ao entrarem em contacto com o eléctrodo de trabalho.

2.3.2 Aplicabilidade

Este tipo de sensor apresenta um conjunto de características que, quando combinadas, lhe conferem uma aplicabilidade muito vasta. O baixo consumo de energia, baixo custo, reduzidas dimensões, seletividade, estabilidade, sensibilidade e tempo de resposta rápido, fazem com que estes sensores sejam descritos como tendo alto desempenho analítico a um custo baixo.

Existem vários exemplos de diferentes compostos gasosos medidos com estes sensores, tais como CO, SO₂, NO₂, O₃, H₂S, NH₃, que serão abordados num próximo capítulo dedicado a exemplos comerciais.

Este tipo de sensores apresenta normalmente gamas de leitura nos $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, e por isso têm sido utilizados de forma muito vasta em aplicações no âmbito das Emissões Gasosas e Higiene Industrial, onde as concentrações dos gases a medir se situam na gama indicada anteriormente. Nos últimos anos, a evolução tecnológica relacionada com o desenvolvimento de materiais, fez com que as gamas de medição destes sensores possam ser na ordem dos $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Este tipo de sensores apresenta normalmente uma linearidade abaixo dos 10%, podendo chegar a valores entre os 2 e os 5%. A interferência de outros compostos (interferência cruzada) na leitura do sensor é minimizada através da seleção cuidada dos diferentes eléctrodos, não sendo contudo eliminada. Estes sensores apresentam boa estabilidade de longo termo podendo variar de 2% a 15% durante um ano [8]. Um dos maiores percursos da instabilidade destes sensores é a humidade relativa. Visto que alguns eletrólitos são líquidos, estes sensores precisam de ambiente com alguma humidade relativa para que o eletrólito não desidrate e assim não provoque alterações no correto funcionamento do sensor.

Normalmente os sensores eletroquímicos apresentam uma significativa dependência com a variação da temperatura, sendo contudo este fator interferente minimizado pelo estudo da variação da sensibilidade e da corrente de zero dos eléctrodos em função da temperatura e pela introdução de fórmulas de correção na equação modelo do sensor. Outros estudos [24] demonstraram que a velocidade do vento pode ser igualmente um fator interferente na leitura correta do poluente gasoso, devido à potencial influência no equilíbrio químico na superfície do eléctrodo.

Os sensores amperimétricos têm um tamanho que ronda os 20 mm de diâmetro e apresentam um consumo muito baixo de energia, na ordem das poucas centenas de μA , visto que o consumo de energia está apenas relacionado com a amplificação do sinal gerado pelo sensor.

2.4 Exemplos Comerciais

O mercado dos sensores de gases dedicados a medições de poluentes atmosféricos tem crescido muito nos últimos anos. O desenvolvimento de novos materiais à escala nanométrica faz com que se assista a um lançamento constante de novos produtos baseados em novas tecnologias, e com melhores desempenhos que os anteriores. De seguida são apresentadas marcas comerciais que têm desenvolvido sensores utilizados em medições de qualidade do ar exterior.

2.4.1 Alphasense

A Alphasense é uma marca inglesa com uma vasta gama de sensores eletroquímicos e óticos, dependendo do poluente alvo de medição. Em termos de qualidade do ar, é a marca que tem a maior oferta de sensores desenvolvidos e dedicados exclusivamente à medição de poluentes gasosos na gama de concentrações existente no ar ambiente exterior. Na Tabela 2.2 estão resumidos os poluentes, princípios de medição e gamas de medição dos sensores desta marca.

Tabela 2.2 — Resumo dos poluentes e principais características dos respetivos sensores da Alphasense [25].

| Poluente | Modelo | Princípio de Medição | Gama de medição ($\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Sensibilidade [$\text{nA}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] |
|--|-----------------------|------------------------------|---|--|
| Monóxido de Carbono (CO) | CO-B4 | Eletroquímico Amperimétrico | 0,01 – 100 (10^3) | 420 a 650 |
| Sulfureto de Hidrogénio (H_2S) | H2S-B4 | Eletroquímico Amperimétrico | 2 – 1000 | 1450 a 2050 |
| Dióxido de Carbono (CO_2) | IRC-A1 CARBON DIOXIDE | Infravermelho não-dispersivo | 10 – 5000 (10^3) | Não disponível |
| Monóxido de Azoto (NO) | NO-B4 | Eletroquímico Amperimétrico | 30 – 1000 | 500 a 850 |
| Dióxido de Azoto (NO_2) | NO2-B4 | Eletroquímico Amperimétrico | 24 – 500 | -160 a -320 |
| Ozono (O_3) | O3-B4 | Eletroquímico Amperimétrico | 30 – 1000 | -225 a -525 |
| Dióxido de Enxofre (SO_2) | SO2-B4 | Eletroquímico Amperimétrico | 10 – 500 | 275 a 475 |



Figura 2.2 Fotografia dos sensores da Alphasense para medições de poluentes atmosféricos [25].

A marca disponibiliza para cada um dos sensores uma placa eletrónica (ISB – *Individual Sensor Board*) onde são ligados os sensores, disponibilizando uma tensão constante aos elétrodos de trabalho e auxiliar e permitindo a recolha do sinal dos dois elétrodos na forma de tensão eléctrica.

A Alphasense tem fornecido para marcas de equipamento que apostam na criação de sistemas de medição de elevada portabilidade e autonomia, baseadas na medição com este tipo de sensores, tais como a Atmospheric Sensors Ltd, Reino Unido (www.atmosphericsensors.com); Decentlab, Suíça (<http://www.decentlab.com>) e a Geotech AQMesh, Reino Unido (<http://www.geotechuk.com>).

2.4.2 SGX Sensortech

A SGX SensorTech SA é uma empresa suíça, recentemente formada com a aquisição do setor de desenvolvimento e produção de sensores de gases da MICS (MICROCHEMICAL Systems SA), fundada em 1998 com a compra da empresa de sensores de gases da Motorola. Esta empresa tem desenvolvido sensores de gases para o mercado automóvel e para o mercado da qualidade do ar interior (fabricantes de sistemas de AVAC). Contudo, devido ao seu baixo custo, alguns dos modelos de sensores resistivos da marca (*Metal Oxide Gas Sensors*) têm sido testados e adaptados a aplicações de qualidade do ar exterior. Estes sensores têm pequenas dimensões (5 x 7 x 1,55 mm) sendo o elemento resistivo constituído por óxido de estanho (SnO₂). Tem também na sua gama de produtos sensores eletroquímicos igualmente utilizados em aplicações para ar ambiente. Na Figura 2.3 é apresentado uma fotografia de um sensor resistivo inserido na respetiva placa eletrónica.

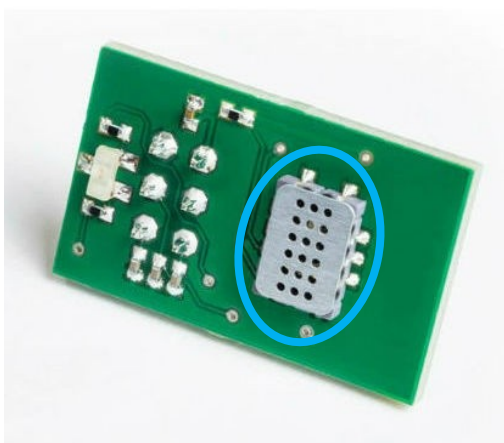


Figura 2.3 Fotografia dum sensor resistivo da SGX SensorTech integrado na respetiva placa eletrónica para medições de poluentes atmosféricos [26].

Na Tabela 2.3 estão resumidos os poluentes, gamas e principais características dos sensores da SGX SensorTech.

Tabela 2.3 — Resumo dos poluentes e principais características dos respetivos sensores da SGX SensorTech [26].

| Poluente | Modelo | Princípio de Medição | Gama de medição ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Sensibilidade [$\text{nA}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------|---|--|
| Monóxido de Carbono (CO) | MICS-4514 | Resistivo | 1 – 1000 | - |
| Dióxido de Azoto (NO ₂) | | | 0,05 - 5 | |
| Dióxido de Carbono (CO ₂) | MICS-VZ-89 | Resistivo | 300 – 2000 | - |
| Dióxido de Azoto (NO ₂) | MICS-2714 | Resistivo | 0,05 – 10 | - |
| Ozono (O ₃) | MICS-2614 | Resistivo | 0,010 – 1,000 | - |
| Amónia (NH ₃) | MICS-5914 | Resistivo | 0,01 – 10 | - |
| Monóxido de Carbono (CO) | 7-Series SGX-7CO | Eletroquímico Amperimétrico | 0 – 1000 | 100±20 |

2.4.3 Citytech

A Citytech é uma empresa fundada em 1977 em Inglaterra e é uma das líderes mundiais no desenvolvimento e produção de sensores para utilização em sistemas de segurança fixos e pessoais. A marca oferece uma vasta gama de sensores eletroquímicos, principalmente na gama dos $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\text{cmol}\cdot\text{mol}^{-1}$. São poucos os parâmetros cujos sensores da Citytech têm capacidade de

ler na gama das concentrações atmosféricas, visto que o mercado alvo desta marca está nas gamas mais altas. Na Figura 2.4 é apresentada uma fotografia dos sensores da gama Sensoric.



Figura 2.4 Fotografia dos sensores da Citytech da gama Sensoric [27]

Na Tabela 2.4 estão resumidos os poluentes, gamas dos sensores da Citytech adequados à utilização em medições de qualidade do ar.

Tabela 2.4 — Resumo dos poluentes e principais características dos sensores da Citytech [27].

| Poluente | Modelo | Princípio de Medição | Gama de medição ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Sensibilidade [$\text{nA}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------------|---|--|
| Monóxido de Carbono (CO) | Sensoric CO 3E300 | Eletroquímico Amperimétrico | 0 - 300 | 70 ± 20 |
| Ozono (O_3) | Sensoric O3 3E 1F | Eletroquímico Amperimétrico | 0 - 1 | 450 ± 150 |
| Monóxido de Azoto (NO) | Sensoric NO 3E 100 | Eletroquímico Amperimétrico | 0 - 100 | 45 ± 15 |
| Dióxido de Azoto (NO ₂) | Sensoric NO2 3E50 | Eletroquímico Amperimétrico | 0 - 50 | 200 ± 40 |

2.4.4 Membrapor

A Membrapor é uma empresa suíça fundada em Zurique em 1995, fabricante de sensores eletroquímicos para diferentes marcas de equipamentos de gases em todas as aplicações existentes, desde as emissões de fontes fixas, higiene e segurança, ramo automóvel, processos industriais e ramo medicinal. Na figura seguinte é apresentada uma fotografia dos sensores da gama Compact.



Figura 2.5 Fotografia dos sensores da Membrapor da gama Compact [28].

Na tabela seguinte estão resumidos os poluentes e principais características dos sensores da Membrapor dedicados à medição de qualidade do ar.

Tabela 2.5 — Resumo dos poluentes e principais características dos sensores da Membrapor [28].

| Poluente | Modelo | Princípio de Medição | Gama de medição ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Sensibilidade [nA. $(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] |
|--|----------------------|--------------------------------|--|--|
| Monóxido de Carbono (CO) | CO/CFL-4E | Eletroquímico Amperimétrico | 0,05 – 20 | 700 ± 120 |
| Sulfureto de Hidrogénio (H ₂ S) | H2S/C-50 | Eletroquímico Amperimétrico | 0,05 – 50 | 1700 ± 300 |
| Monóxido de Azoto (NO) | NO/C-1 | Eletroquímico Amperimétrico | 0,05 – 1 | 5000 ± 2000 |
| Dióxido de Azoto (NO ₂) | NO ₂ /C-1 | Eletroquímico Amperimétrico | 0,05 – 1 | 2500 ± 1000 |
| Ozono (O ₃) | O ₃ /C-2 | Eletroquímico Amperimétrico | 0,03 – 2 | 3000 ± 1200 |
| Dióxido de Enxofre (SO ₂) | SO ₂ /C-1 | Eletroquímico Amperimétrico | 0,02 – 1 | 5000 ± 2000 |

3 CAPÍTULO III

Solução Desenvolvida

Nos últimos anos têm ocorrido inúmeros projetos de investigação, académicos ou com fins comerciais, que visam desenvolver sistemas de medição fixos ou móveis, baseados em sensores de gases, que permitam recolher dados que possam ser integrados em sistemas de informação com elevada resolução espacial. Da vasta documentação consultada na fase prévia deste estudo, [10], [29] e [30], verificou-se que o sensor eletroquímico de monóxido de carbono da Alphasense da última geração era um dispositivo que integrava características que o justificava como uma escolha adequada para medir o monóxido de carbono em concentrações abaixo dos $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entre as principais características, apresenta um limite de deteção adequado às concentrações existentes no ar ambiente exterior, associado ao facto de não apresentar sensibilidade cruzada significativa de outros poluentes atmosféricos. Acresce ainda o facto do monóxido de carbono ser um poluente emitido pelo tráfego automóvel no ar ambiente urbano e de ser um dos parâmetros definidos no Decreto-Lei n.º 102/2010 como indicador da qualidade do ar.

3.1 Sensor de Monóxido de Carbono Alphasense CO-B4

3.1.1 Princípio de Funcionamento

O sensor Alphasense CO-B4 é um sensor eletroquímico que funciona na forma amperimétrica, ou seja, este sensor permite a passagem de uma corrente que é linearmente proporcional à concentração atmosférica (fração volúmica) do monóxido de carbono, quando os eléctrodos estão sujeitos a uma tensão eléctrica constante (Figura 3.1).

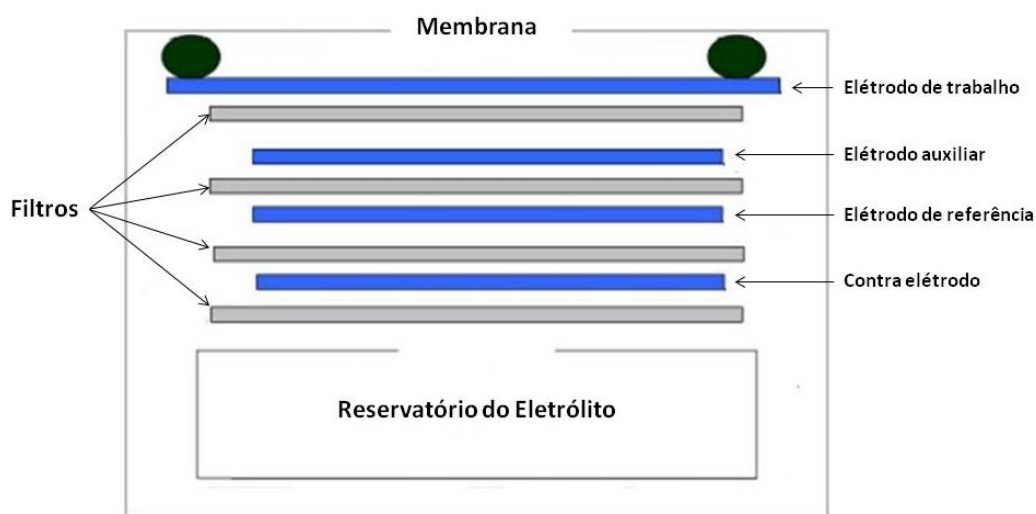


Figura 3.1 Representação esquemática do sensor CO-B4 da Alphasense [31].

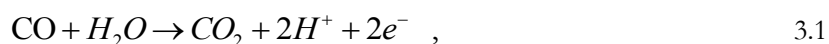
O eletrodo de trabalho está implementado na célula eletroquímica para que o ar entre em contacto com o eletrodo e com o eletrólito e assim criar uma interface líquido-gás-sólido. Este eletrodo está concebido no sentido de ter uma elevada área superficial de contacto e maximizar a oxidação do monóxido de carbono na superfície do sensor.

Para além do eletrodo de trabalho, a célula apresenta mais três eletrodos, eletrodo auxiliar, contra-eletrodo e eletrodo de referência, posicionados de forma paralela entre si (Figura 3.1), e com a mesma composição do eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar é um eletrodo com as mesmas características que o eletrodo de trabalho, mas com a diferença de não estar exposto ao gás que se pretende medir. Desta forma, a linha de base do sinal destes dois eletrodos será similar, apenas sendo diferente devido à concentração de CO. Qualquer outra alteração que se reflita no sinal do eletrodo de trabalho será refletida também no sinal do eletrodo auxiliar [31].

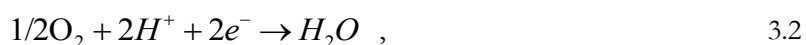
O eletrodo de referência permite que os dois eletrodos (trabalho e auxiliar) estejam referenciados a uma tensão elétrica fixa. Por fim, o contra-eletrodo é o eletrodo necessário para que o balanço eletroquímico fique completo.

Nas equações seguintes estão descritas as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos eletrodos[31]:

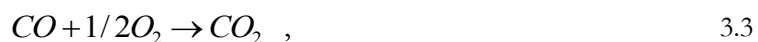
- Eletrodo de Trabalho (WE)



- Contra-eletrodo



- Reação total na célula eletroquímica



Em resultado da oxidação do monóxido de carbono que ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, tem que ocorrer a reação de redução do oxigénio no contra-eletrodo para gerar uma corrente equivalente. Quanto maior for a concentração de monóxido de carbono, maior será o consumo do oxigénio na reação de redução no contra-eletrodo. Contrariamente à tensão elétrica do eletrodo de trabalho que se mantém constante, a tensão do contra-eletrodo pode variar visto que este requer corrente na redução do oxigénio em igual medida da gerada na oxidação do monóxido de carbono no eletrodo de trabalho.

A solução eletrolítica presente no interior da célula eletroquímica permite o contacto iónico entre os diferentes eletrodos, através da utilização de camadas separadoras hidrofílicas (filtros embebidos), que servem de suporte ao transporte, por capilaridade, do eletrólito existente no reservatório (solução de ácido sulfúrico com uma concentração de 5 mol.dm⁻³) até à superfície dos eletrodos.

Este sensor amperimétrico necessita de ser utilizado ligado a um circuito potenciostático por dois motivos principais. O primeiro resulta da necessidade de manter constante a tensão elétrica do eletrodo de trabalho e do eletrodo auxiliar em relação ao eletrodo de referência. A segunda razão principal é assegurar a corrente necessária ao contra-eletrodo, disponibilizando tensão elétrica necessária para que consiga promover a reação de redução do oxigénio, em função da oxidação de monóxido de carbono no eletrodo de trabalho[32].

Na Figura 3.2 é apresentado um gráfico de variação da corrente em função da variação da tensão elétrica do eletrodo de trabalho do sensor eletroquímico.

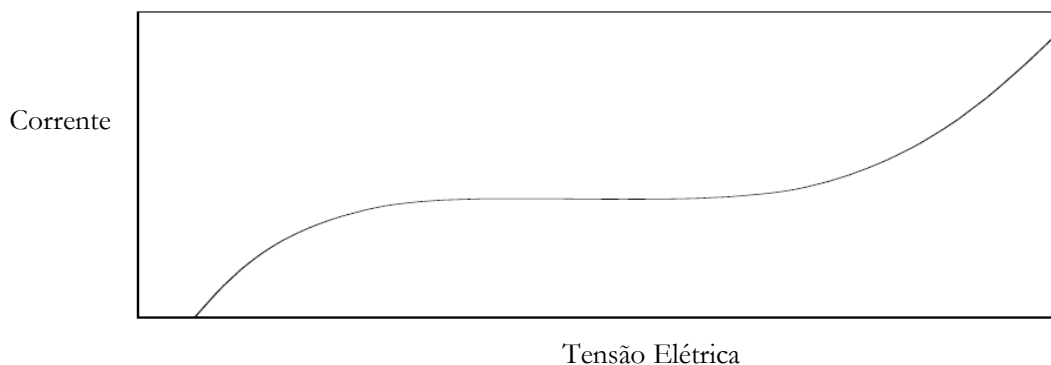


Figura 3.2 Representação gráfica da variação da corrente em função da tensão elétrica no eletrodo de trabalho [31].

O gráfico típico da variação da corrente no eletrodo de trabalho em função da tensão elétrica apresentado na Figura 3.2, evidencia a existência de uma zona do gráfico em que a corrente no eletrodo é independente da variação da tensão elétrica aplicada ao eletrodo, sendo que é nesta gama específica que deverá ser disponibilizada ao eletrodo a tensão elétrica de trabalho. Esta zona de patamar de tensão, conhecida como sendo zona de corrente limitada por difusão ou transporte, e não pela cinética da reação, permite obter um sinal de corrente que é apenas dependente da concentração do monóxido de carbono, com a vantagem que o sinal obtido é menos sensível a oscilações de tensão no eletrodo de referência provocadas por variações de temperatura [20]. Dentro da zona do patamar, a tensão escolhida será definida de forma a ter no sensor sensibilidade constante, boa linearidade e a menor sensibilidade possível a gases interferentes.

O sensor eletroquímico na zona de corrente limitada por difusão apresenta uma resposta em que a corrente medida (I_M) é linearmente dependente da concentração (fração volumica) de monóxido de carbono no ar ambiente (C_T), segundo a seguinte equação:

$$I_M = k \times C_T \quad , \quad 3.4$$

em que k é a constante de resposta, que caracteriza cada sensor e cujo valor é fornecido pelo fabricante para cada sensor.

3.1.2 Características do Sensor

A conceção do eletrodo de trabalho é desenvolvida de forma a maximizar a resposta do sensor em corrente gerada na presença do gás, neste caso do monóxido de carbono. De forma a controlar a sensibilidade (expressa em $[\text{nA} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1})^{-1}]$), tem que ser implementada uma barreira de difusão (membrana) para controlar o fluxo de gás a chegar ao eletrodo de trabalho. Assim, quanto maior for a abertura de difusão, maior será a sensibilidade do sensor, e menor será a gama de medição.

Na tabela seguinte estão apresentadas as características de fábrica do sensor de CO-B4 da Alphasense.

Tabela 3.1 — Resumo das principais características do sensor da Alphasense CO-B4 [33].

| Desempenho | | |
|--|------------|---|
| Sensibilidade | 420 - 650 | nA.($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) ⁻¹ a 2 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO |
| Tempo de Resposta | < 25 | t ₉₀ (s) de 0 a 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO |
| Corrente de Zero | +30 a -130 | nA obtido em ar zero a 20°C |
| Ruído | 4 | ±2 desvio-padrão, equivalente a nmol.mol ⁻¹ (obtido com o circuito amperimétrico da Alphasense) |
| Gama Máxima | 1000 | $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (limite de garantia de desempenho) |
| Linearidade | 20 a 35 | nmol.mol ⁻¹ , erro de CO na escala máxima de 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Limite Máximo de Exposição | 2000 | $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (concentração máxima para resposta estável para uma concentração de pico) |
| Tempo de Vida | | |
| Deriva de Zero | 100 | Equivalente de nmol.mol ⁻¹ .ano ⁻¹ com ar zero de laboratório |
| Deriva de Sensibilidade | < 10 | % de alteração/ano em condições de laboratório, com testes mensais. |
| Tempo de Vida | >36 | meses até 50% do sinal original (24 meses de garantia) |
| Condições Ambientais | | |
| Varição da Sensibilidade a -20°C relativamente a 20° | 40 a 70 | % (para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
| Sensibilidade a 50°C relativamente a 20°C | 110 a 125 | % (para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
| Zero a -20°C | -30 a 30 | nA |
| Zero a 50°C | -50 a -500 | nA |
| Sensibilidade Cruzada | | |
| Capacidade filtrante H2S | 250000 | ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$).horas |
| H ₂ S | <1 | % da medição de CO para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de H ₂ S |
| NO ₂ | <1 | % da medição de CO para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de NO ₂ |
| Cl ₂ | <1 | % da medição de CO para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de Cl ₂ |
| NO | <-3 | % da medição de CO para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de NO |
| SO ₂ | <0.1 | % da medição de CO para 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de SO ₂ |
| H ₂ | <10 | % da medição de CO para 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de H ₂ |
| C ₂ H ₄ | <1 | % da medição de CO para 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de C ₂ H ₄ |
| NH ₃ | <0.1 | % da medição de CO para 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de NH ₃ |
| Especificações Chave | | |
| Gama de Temperatura | -30 a 50 | °C |
| Gama de Pressão | 800 a 1200 | mbar |
| Gama de Humidade Relativa | 15 a 90 | % em contínuo |
| Período de Armazenamento | 6 | Meses a uma temperatura de 3 a 20°C |
| Resistência de carga | 33 a 100 | Ω (é recomendada a utilização do circuito amperimétrico da Alphasense) |
| Peso | <13 | Gramas |
| Tensão de Alimentação (ISB) | 3,5 a 6,4 | Volts |

Devido à elevada sensibilidade do elétrodo de trabalho ao sulfureto de hidrogénio (H₂S), este sensor apresenta uma membrana com tratamento químico específico para remover todo o H₂S que se difunda pela membrana antes de chegar ao elétrodo.

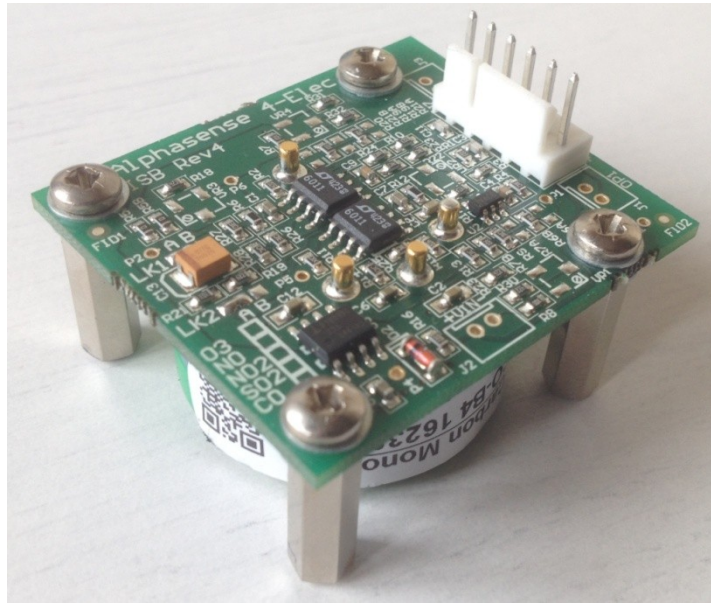


Figura 3.3 Fotografia da placa eletrônica Alphasense ISB.

A Alphasense disponibiliza uma placa eletrônica especialmente desenhada para este sensor com a denominação ISB, *Individual Sensor Board* (Figura 3.3), e que funciona como circuito potencioestático [32]. É uma placa que é alimentada a uma tensão elétrica entre 3,5 a 6,4 V a 1 mA, e que fornece uma tensão elétrica constante aos elétrodos de trabalho e auxiliar. A placa tem duas saídas analógicas em tensão. Apesar do sinal gerado pelos dois elétrodos (Trabalho e Auxiliar) serem duas correntes, a placa transforma essa corrente numa tensão elétrica para cada um dos elétrodos: Saída OP1 – Eléctrodo de Trabalho (WE) e Saída OP2 – Eléctrodo Auxiliar (AE). Estas saídas estão disponíveis na placa numa tomada de seis vias *Molex*, juntamente com a entrada da alimentação da placa. A placa eletrônica ISB foi concebida para que os sinais dos elétrodos tenham pouco ruído [34].

3.1.3 Equação Modelo do Sensor

Para cada uma das duas saídas (OP1 e OP2), a placa ISB apresenta um determinado valor de zero eletrónico, que apenas depende da placa e que se mantém contante ao longo do tempo de utilização. Estes dois valores específicos de cada placa são denominados V_{WEpcb} (tensão elétrica de zero do canal da placa referente ao eléctrodo de trabalho, em volts) e V_{AEpcb} (tensão elétrica de zero do canal da placa referente ao eléctrodo auxiliar, em volts).

Visto que o sinal da corrente elétrica é transformado pela placa em tensão elétrica, a tensão elétrica saída de cada um dos elétrodos pode-se decompor da seguinte forma:

$$V_{WE} = V_{CO} + V_{WEzero} + V_{WEpcb}, \quad 3.5$$

em que,

V_{WE} – tensão elétrica total relativa ao sinal do eletrodo de trabalho com a placa ISB quando o sensor é exposto a uma concentração de monóxido de carbono [V],

V_{CO} – tensão elétrica relativa ao sinal do eletrodo de trabalho relativa apenas à oxidação do monóxido de carbono na superfície do eletrodo [V],

V_{WEzero} – tensão elétrica relativa ao sinal do eletrodo de trabalho na ausência de monóxido de carbono [V],

V_{WEpcb} – tensão elétrica associada à utilização da placa ISB no canal do eletrodo de trabalho (OP1) [V].

$$V_{AE} = V_{AEzero} + V_{AEpcb}, \quad 3.6$$

em que,

V_{AE} – tensão elétrica total relativa ao sinal do eletrodo auxiliar com a placa ISB quando o sensor é exposto a uma concentração de monóxido de carbono [V],

V_{AEzero} – tensão elétrica relativa ao sinal do eletrodo auxiliar na ausência de monóxido de carbono [V],

V_{AEpcb} – tensão elétrica associada à utilização da placa ISB no canal do eletrodo auxiliar (OP2) [V].

Partindo do pressuposto teórico que os dois eletrodos (trabalho e auxiliar) são iguais e apresentam o mesmo comportamento, verificamos que a componente V_{WEzero} e V_{AEzero} são sempre iguais, independentemente de eventuais alterações de condições de temperatura ou outro tipo de fenômenos, não relacionados com a concentração de CO, que interfiram na resposta dos eletrodos.

Colocando cada uma das duas equações (3.5) e (3.6) em função de V_{WEzero} e V_{AEzero} e igualando-as, obtém-se a seguinte equação:

$$V_{CO} = (V_{WE} - V_{AE}) - (V_{WEpcb} - V_{AEpcb}), \quad 3.7$$

Utilizando o valor de sensibilidade fornecido pelo fabricante para cada sensor S_{WE} , em $V.(\mu\text{mol.mol}^{-1})^{-1}$, a equação modelo para o cálculo da fração volúmica de monóxido de carbono utilizando o sensor na placa ISB é dada por:

$$[CO] = A \times (V_{WE} - V_{AE}) + \left(\frac{B}{S_{WE}} \right), \quad 3.8$$

em que,

$[CO]$ – Concentração de monóxido de carbono no ar ambiente [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$],

S_{WE} – Valor numérico que relaciona a tensão elétrica do sistema Sensor e ISB, com a concentração de monóxido de carbono à superfície do sensor [$V.(\mu\text{mol.mol}^{-1})^{-1}$].

$$A = \frac{1}{S_{WE}}, \quad 3.9$$

$$B = (V_{AEpcb} - V_{WEpcb}), \quad 3.10$$

3.2 Sistema de Medição de CO

3.2.1 Hardware

Apesar do sensor estar acoplado a um circuito (ISB) que permite a saída do sinal em volts, é necessário um conjunto de dispositivos auxiliares que permitam alcançar um dos objetivos principais deste trabalho: medição autónoma e de baixo custo das concentrações de monóxido de carbono em ar ambiente. Assim, pretende-se desenvolver uma solução capaz de medir as concentrações atmosféricas de CO sem ligação à rede de energia elétrica e com um sistema de aquisição de dados independente.

Um dos aspetos mais importantes na escolha dos vários componentes é a placa de aquisição dos sinais dos sensores utilizados. Aproveitando os conhecimentos adquiridos em LabView durante o mestrado, foi inicialmente pensado utilizar uma placa de aquisição da *National Instruments*. Contudo, cedo se percebeu que, apesar da qualidade do material referenciado, o objetivo primordial de desenvolver uma solução de baixo custo inviabilizaria a utilização deste tipo de equipamentos com custos mais elevados.

O contacto tido durante mestrado com a placa Arduino Uno, associado ao seu baixo custo, fez com que esta tenha sido considerada como a potencial escolha para utilizar como sistema de aquisição e controlo do equipamento. A utilização global dos produtos Arduino faz com que qualquer informação seja amplamente partilhada na Internet e que outros dispositivos associados à utilização em ambiente Arduino tenham um custo também competitivo.

A placa Arduino Uno (Figura 3.4) tem um conversor analógico digital (ADC) de 10 bits, com seis entradas analógicas com uma gama de leitura até 5V. Apresenta ainda 14 entradas/saídas digitais, e uma gama de tensão de alimentação máxima entre os 6 e 20 V. Apresenta ainda dimensões muito reduzidas (68,6 x 53,4 mm) e um peso de apenas 25 gramas [35], o que também favorece a sua utilização num equipamento que se pretende o menor e mais leve possível.



Figura 3.4 Fotografia da placa Arduino Uno.

Apesar da vantagem do baixo custo da placa, é contudo necessário avaliar se os 10 bits do ADC são suficientes para a resolução pretendida para os resultados de CO obtidos pelo sensor.

As concentrações atmosféricas de monóxido de carbono ocorrem em ar ambiente urbano normalmente até $10 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [36]. Assim, para uma sensibilidade típica do sensor utilizado de 0,400 a 0,450 $[\text{V}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}]$ [33] teríamos nos $10 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ uma tensão elétrica de saída de 4,5 – 5,0 V. A aquisição com 10 bits, faz com que o sistema de aquisição tenha uma resolução de 0,005 V, ou seja cerca de $0,01 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Visto que o resultado da concentração de monóxido de carbono depende da subtração de duas tensões elétricas (elétrodo de trabalho e elétrodo auxiliar) adquiridas com uma resolução de 0,005 V, o resultado da diferença das duas tensões teria no máximo um erro associado à resolução da placa de 10 bits de $\pm 0,005 \text{ V}$, ou seja $\pm 0,01 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. O método de referência de medição do monóxido de carbono (EN 14626:2012) define que os resultados obtidos nas escalas mais baixas sejam apresentados com pelo menos uma casa decimal de $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Desta forma verifica-se que a utilização de uma placa de aquisição com um ADC de 10 bits é, em teoria, adequada à medição das concentrações ambientais de monóxido de carbono.

Apesar de adequado para medições em ar ambiente, a fase de caracterização do sensor requer uma melhor resolução na aquisição dos dados de tensão elétrica dos dois canais. Assim, foi utilizada uma função desenvolvida para a linguagem de programação do Arduino [37], que faz com esta placa de 10 bits tenha um comportamento no limite de 21 bits com base nos fundamentos teóricos sobre o aumento de resolução de conversores analógicos digitais por *oversampling* [38]. A aplicação desta ferramenta no código de programação do Arduino permitiu uma aquisição virtual a 14 bits, ou seja, com uma resolução de 0,3 mV, permitindo de forma clara ter valores de diferenças de tensão elétrica dos dois sensores com uma resolução de 0,001V, desprezando o erro de resolução.

Para a realização dos testes laboratoriais e de campo, foi montado um primeiro sistema de medição constituído pelos dois sensores da Alphasense CO-B4 em avaliação (Sensor 1 – S/N 162820411 e Sensor 2 – P/N 162380450), sem sistema autónomo de fornecimento de energia elétrica nem de armazenamento de dados. Durante estes ensaios, o fornecimento de energia ao sistema foi assegurada pela ligação USB de um computador à placa Arduino Uno, que também procedia à recolha dos dados. O sistema de medição apresentado na Figura 3.5, foi constituído pelos seguintes componentes:

- **Abrigo Plástico:** Caixa estanque para exteriores 200x170x80 mm de Cor branca RAL 9010
- **Ventoinha de circulação de ar:** Ventoinha de aspiração (5V – 220 mA) de ar para o interior do abrigo plástico de forma a promover a circulação de ar no interior e assim dissipar o calor provocado pelo aquecimento no interior da caixa por ação da exposição direta da caixa aos raios solares.
- **Placa eletrónica de desenvolvimento Arduino Uno:** Placa que funciona como sistema de aquisição de dados com conversor analógico-digital de 10 bits (ADC) dos dois sinais provenientes do sensor, acrescido dos sinais de um sensor de temperatura e humidade exterior e interior, e de pressão atmosférica.

- **Sensor de Temperatura e Humidade Relativa DHT22:** Sensor de tipo capacitivo e saída digital de temperatura ambiente de -40 a 125 °C e de humidade relativa de 0 a 100 % (Anexo I) para medir a temperatura e humidade relativa no interior da caixa.
- **Sensor de Temperatura Texas Instruments LM35.** Sensor de pequenas dimensões utilizado para medir a temperatura junto aos sensores (Anexo VI).
- **Sensor de Humidade Relativa Honeywell HIH-4000.** Sensor de pequenas dimensões utilizado para medir a de humidade relativa junto aos sensores (Anexo VI).
- **Sensor de Pressão Atmosférica BMP180:** Sensor digital de pressão atmosférica de tipo capacitivo de 300 a 1100 hPa (Anexo II).
- **2 Sensores de CO:** Modelo Alphasense CO-B4 (Tabela 3.1).



Figura 3.5 Fotografia do modelo de equipamento de medição de CO com os dois sensores utilizados nos testes laboratoriais e de campo.

3.2.2 Software

A programação da placa de Arduino Uno foi escrita na linguagem de programação Arduino, baseada na linguagem C/C++. Na Figura 3.6 o diagrama de fluxo da programação estabelecida, e cujo código é apresentado no Anexo III.

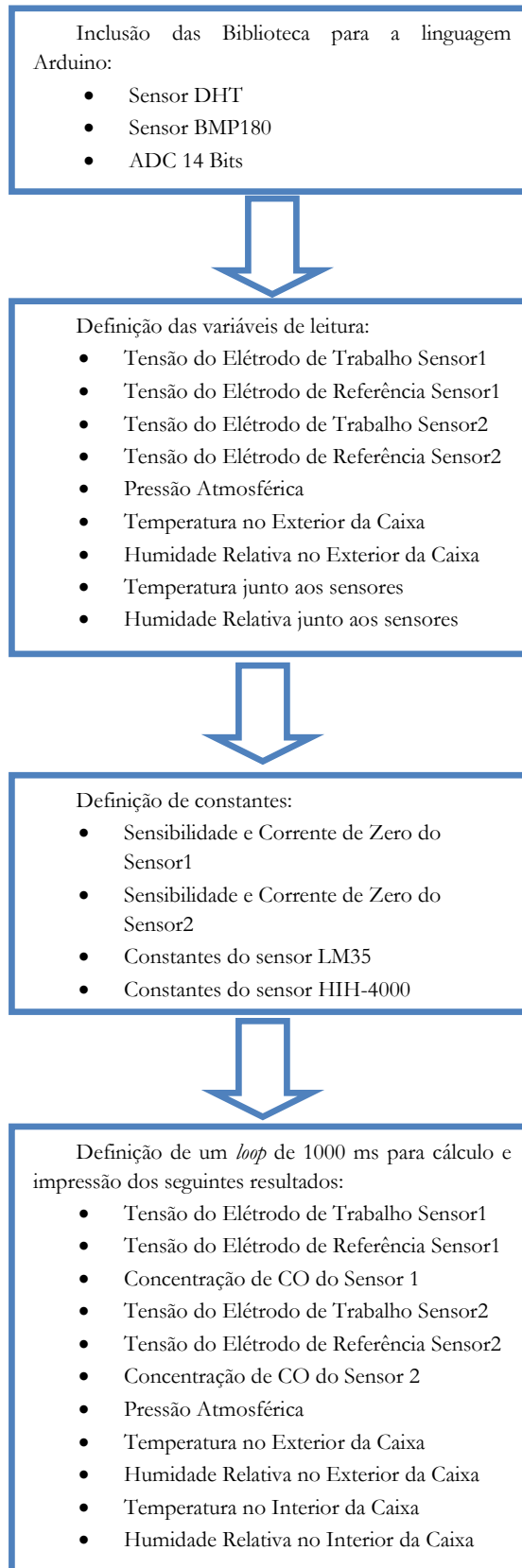


Figura 3.6 Esquemática do programa definido para o equipamento de medição de CO utilizado nos ensaios laboratoriais e de campo.

3.2.3 Versão final do Equipamento de Medição de CO

Após os testes laboratoriais e de campo, foi montado um sistema de medição visando ter a capacidade de medir a concentração de monóxido de carbono com autonomia elétrica, através da utilização de um painel solar e conjunto de baterias recarregáveis, e um sistema de gravação de dados em cartão SD com um período de integração de minuto. De seguida são apresentados.

Na Tabela 3.2 estão apresentados todos os constituintes do protótipo final do equipamento de CO (Figura 3.7) e a estimativa dos respetivos custos de aquisição dos componentes.

Tabela 3.2 — Custos unitários dos componentes que integram o protótipo final de medição de CO.

| Componente | Descrição | Estimativa de Custo (Euros) |
|---|--|-----------------------------|
| Abrigo | Caixa estanque gris 170x220x88 mm com caixa e tampa PP cinza RAL 7035 e vedante em EPDM Preto. | 4 |
| Painel Solar | Placa fotovoltaica de tensão máxima de 9V e uma potência de 4W, com dimensões de 22 x 15 cm | 20 |
| Baterias | Conjunto de 6 baterias NiMH de 1,2V 3000mAh recarregáveis colocadas em série totalizando 7,2V | 6*5 |
| Ventoinha de circulação de ar | Ventoinha de aspiração de ar (5V – 0,4W) com 40 mm de lado, para o interior do abrigo plástico de forma a promover a circulação de ar no interior e assim dissipar o calor provocado pelo aquecimento no interior da caixa por ação da exposição direta da caixa aos raios solares. | 5 |
| Placa eletrónica Arduino Uno | Placa que funciona como sistema de recolha de dados com conversor analógico-digital de 14 bits (ADC) e fornecimento da alimentação de 5V e 3,3V aos sensores. | 10 |
| Placa eletrónica Arduino Shield | Placa da família Arduino que permite a ligação à placa Arduino Uno, e gravar em cartão SD os dados recolhidos nos sensores que estão ligados à placa. | 7 |
| 2 Sensores de Temperatura e Humidade Relativa DHT22 | Sensor de tipo capacitivo e saída digital de temperatura ambiente de -40 a 125 °C e de humidade relativa de 0 a 100 % (Anexo I) para medir a temperatura e humidade relativa à entrada do ar que entra na caixa (condições exteriores) e no interior da caixa (condições interiores) | 2*4 |
| Sensor de Pressão Atmosférica BMP180 | Sensor digital de pressão atmosférica de tipo capacitivo de 300 a 1100 hPa (Anexo II) | 4 |
| Cabo USB | cabo que permite a ligação entre a ficha USB da placa Arduino e a ficha colocada no exterior da caixa do equipamento. | 3 |
| Sensor de CO e placa ISB | Modelo Alphasense CO-B4 | 85 + 115 |
| Custo Final | | 306 |

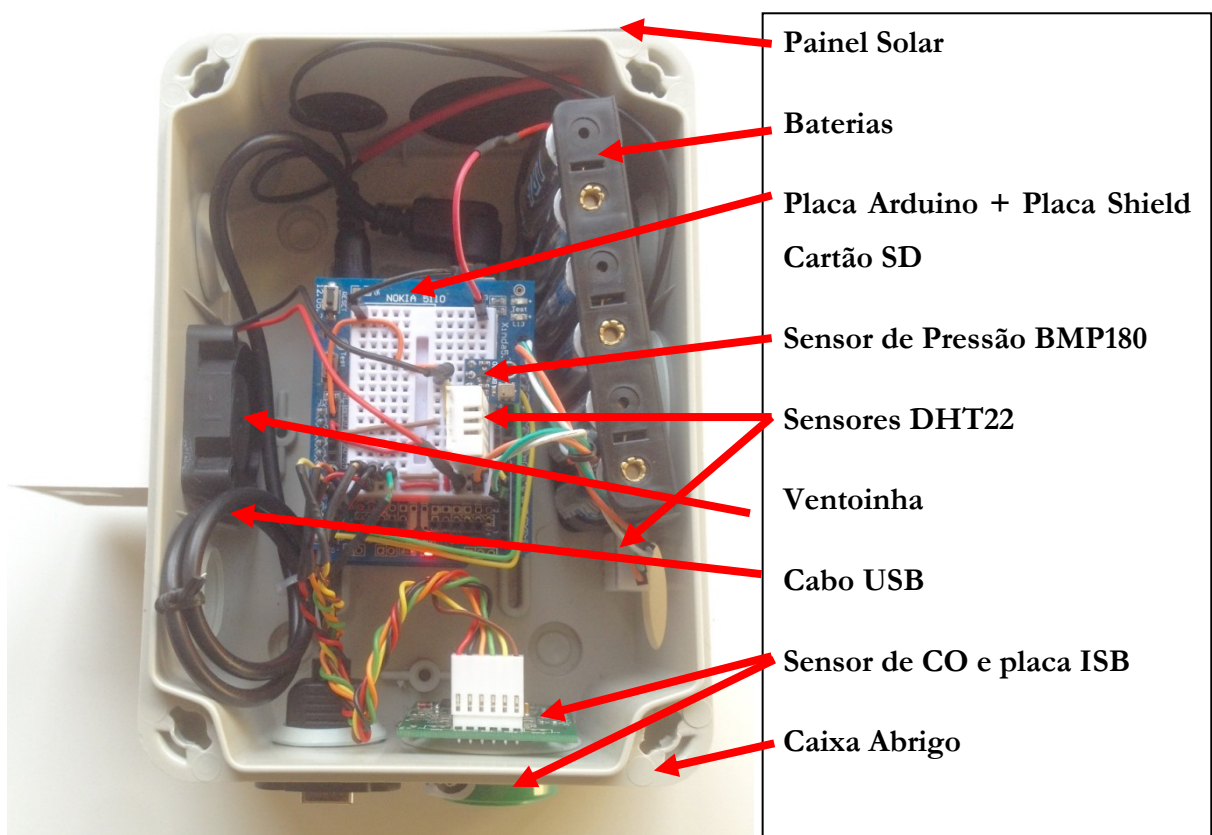


Figura 3.7 Fotografia do protótipo final do modelo de equipamento de medição de CO.

Em termos de comparação, o equipamento de medição das concentrações de monóxido de carbono utilizando o princípio de referência tem um custo aproximado de 10 mil euros.

4 CAPÍTULO IV

Ensaaios e Resultados Experimentais

A crescente utilização de sensores em medições de qualidade do ar fez com que as autoridades europeias tenham vindo a dar mais atenção à validação deste tipo de sensores. No presente ano, foi criada uma comissão técnica CEN/TC 264, do grupo de trabalho “*Gas sensors*” (WG 42), presidido por Michel Gerboles (JRC Ispra) com o objetivo de elaborar o documento “*Air quality – Performance evaluation of sensors for the determination of concentrations of gaseous pollutants and particulate matter in ambient air*”. Este trabalho de normalização é a consequência do trabalho que foi iniciado em 2013 pelo JRC – Ispra na definição de um protocolo de avaliação e calibração de sensores de gases de baixo custo para a monitorização da poluição atmosférica [39].

Os testes laboratoriais executados aos dois sensores adquiridos foram baseados na metodologia definida pelo documento citado anteriormente, que impõe a utilização de dois exemplares do modelo do sensor em avaliação nos testes de laboratório e de campo.

4.1 Geração das Misturas Padrão

A realização dos diferentes testes requereu a utilização de um dispositivo com a capacidade de geração de atmosferas padrão de monóxido de carbono em ar numa gama de concentrações até 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para tal, foi utilizado um sistema de diluição dinâmica constituído por dois controladores mássicos de caudal. Este sistema permite que, a partir de uma garrafa de concentração elevada de gás padrão de monóxido de carbono, e utilizando ar zero como agente de diluição, se consiga a geração de concentrações bem definidas de monóxido de carbono, na gama pretendida, através do controlo dos caudais dos dois controladores (ar zero e gás padrão).

O sistema de diluição MCZ MK10 apresenta dois controladores mássicos de caudal da marca Brooks, sendo o controlador do ar zero de 0 – 10 $\text{Ndm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ e o controlador do padrão de 0 – 100 $\text{Ncm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Os dois controladores de caudal são calibrados anualmente (Anexo IV), tendo o valor de 1,5% como critério de aceitação para a soma dos módulos do erro e da incerteza da calibração.

O ar zero utilizado é gerado a partir de um compressor que faz passar o ar por uma série de filtros constituídos por Sílica Gel, Drierite®², Carvão Ativado, Purafil Chemisorbant®³. Após esta bateria de filtros, o ar passa ainda por um conversor de elevada temperatura que faz oxidar todo o CO a CO₂, permitindo a geração de ar zero com concentrações abaixo de 0,05 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

¹ $\text{Ndm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ e $\text{Ncm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ é a designação do caudal de um gás corrigido às condições normais de pressão e temperatura: 273K e 1013hPa.

² Drierite® é uma marca registada da empresa W A Hammond Drierite Co.,LTD

³ Purafil Chemisorbant ® é uma marca registada da empresa Purafil, Inc.

O gás padrão é fornecido pela Air Liquide e tem uma concentração de $199,9 \pm 1,3 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Certificado Air Liquide n.º 695802 - ENAC 135/LC10.096, Anexo V).

Na Figura 4.1 está representado esquematicamente o sistema de geração de atmosfera padrão.

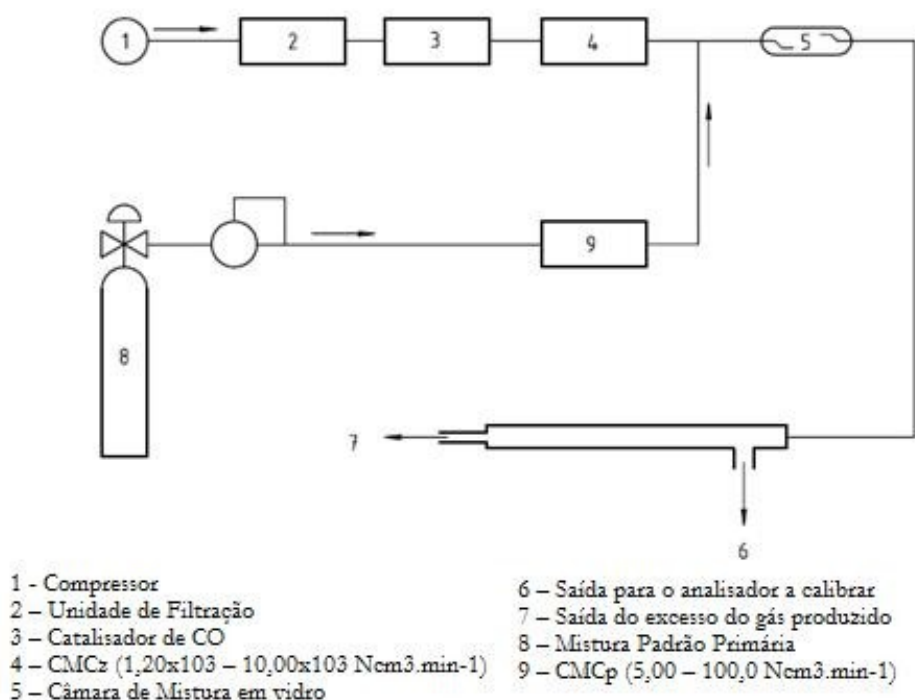


Figura 4.1 Esquematização do sistema de geração dinâmica de atmosfera padrão de monóxido de carbono

A concentração da atmosfera padrão a ser fornecida ao equipamento de ensaio para calibração é dada pela seguinte equação:

$$C = \frac{(C_P \times Q_P + C_Z \times Q_Z)}{(Q_P + Q_Z)}, \quad 4.1$$

em que,

C – Concentração de entrada no analisador para realização de calibração ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$);

C_P – Concentração da Mistura Padrão que sofrerá diluição ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$);

C_Z – Concentração do Ar Zero de diluição ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$);

Q_P – Caudal de mistura padrão ($\text{Ncm}^3\cdot\text{min}^{-1}$);

Q_Z – Caudal de ar zero utilizado na diluição ($\text{Ncm}^3\cdot\text{min}^{-1}$).

A conjugação das características metrológicas obtidas pelos controladores mássicos de caudal nas calibrações anuais, com as concentrações e respetivas incertezas do padrão de monóxido de carbono e do ar zero, permite que o sistema de geração das atmosferas padrão consiga gerar

concentrações de monóxido com as incertezas expandidas apresentadas na Tabela 4.1. A metodologia de cálculo das incertezas seguiu os princípios enunciados no *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement* [40].

Tabela 4.1 — Valores de incerteza expandida absoluta e relativa na gama de concentrações de CO geradas pelo sistema de diluição dinâmico.

| Concentração de CO gerada ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Incerteza Expandida ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Incerteza Expandida Relativa (%) |
|---|---|----------------------------------|
| 2,00 | 0,08 | 3,9 |
| 4,00 | 0,12 | 2,9 |
| 6,00 | 0,16 | 2,7 |
| 8,00 | 0,21 | 2,6 |
| 10,00 | 0,25 | 2,5 |
| 12,00 | 0,30 | 2,5 |

Os resultados da geração de atmosferas padrão de monóxido de carbono têm sido avaliados com sucesso através da realização de Auditorias de Medição no IPQ e um Ensaio de Aptidão no Instituto Carlos III em Madrid (Laboratório de Referência de Qualidade do Ar Espanhol), sempre com um Erro Normalizado inferior a 1, no âmbito da atividade da SondarLab.

Na Figura 4.2 é apresentada a fotografia do sistema completo de geração das atmosferas padrão utilizado nos testes de caracterização dos dois sensores de CO.

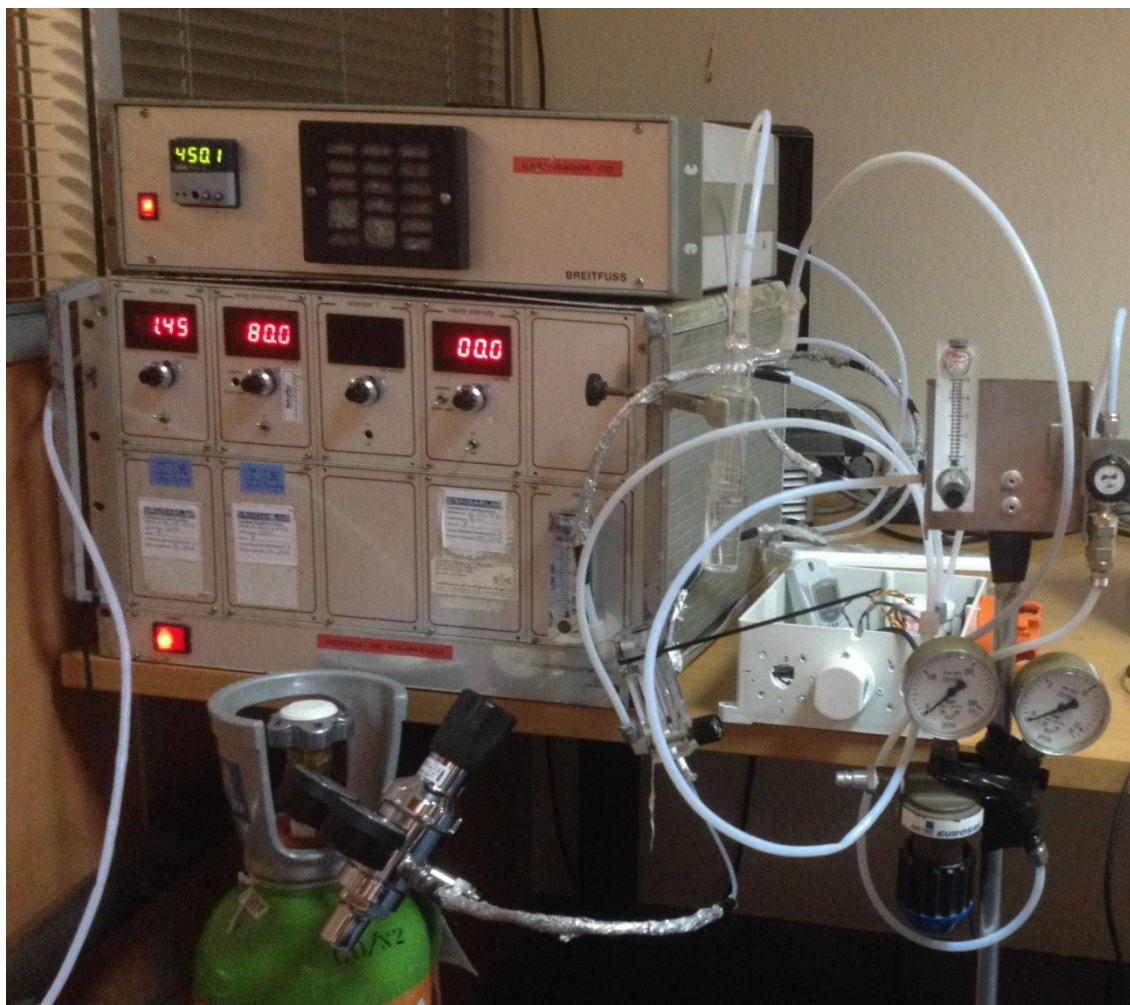


Figura 4.2 Fotografia do equipamento necessário para a geração das atmosferas padrão de CO na gama desejada entre 0 e 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.2 Câmara de Exposição dos Sensores

Um dos pontos mais importantes nos testes laboratoriais foi a definição da forma como expor cada um dos sensores à atmosfera padrão. Idealmente, todo o equipamento com o sensor deveria ser colocado dentro de uma câmara de exposição com um volume tal que permitisse a sua colocação no seu interior. Contudo, quanto maior o volume, maior o tempo de residência do gás padrão no interior da câmara de exposição e maior a necessidade de garantia de estabilização das concentrações no seu interior. Associado a esta questão, teria igualmente de se fazer estudos sobre a homogeneização das concentrações de CO em todo o volume interno da câmara de exposição. Por último, era tecnicamente impraticável para este estudo ter esse volume com as condições de temperatura controlada.

Desta forma, optou-se por utilizar uma câmara de exposição o mais pequena possível. Assim, foi utilizada a caixa de polipropileno onde são fornecidos os sensores, com um diâmetro de 5 cm e altura de 6 cm, com um volume de 118 cm^3 (Figura 4.2). O material utilizado apresenta elevada resistência química, sendo que o monóxido de carbono não é um composto reativo neste tipo de materiais [41].



Figura 4.3 Fotografia da câmara de exposição com o sensor de CO no seu interior.

A atmosfera padrão é injetada no fundo da caixa, saindo o excesso num orifício presente na tampa para que o gás esteja sempre em circulação de baixo para cima e ocupe sempre todo o volume do recipiente, ocupada maioritariamente pelo sensor.

Devido ao baixo volume disponível dentro da caixa, e com o objetivo de registar as condições ambientais do sensor durante os testes, foram utilizados sensores de temperatura e humidade relativa de pequena dimensão, respetivamente LM35 (Texas Instruments, Inc) e HIH-4000-004 (Honeywell). O sinal analógico dos dois sensores foi adquirido na placa de Arduino Uno. No Anexo VI, estão definidas as características técnicas dos dois sensores.

Os caudais utilizados na câmara de exposição foram os menores possíveis, garantindo por um lado que o fluxo de saída da câmara pelos orifícios era o fluxo mássico dominante, e que as velocidades do gás padrão não eram demasiadamente elevadas para garantir uma utilização do sensor em condições o mais normal possível, quando comparadas com a utilização em ar ambiente, sem grandes perturbações à superfície da membrana do sensor.

Foram realizados testes preliminares para a mesma concentração com diferentes caudais, verificando-se diferenças de concentração até 10% com o aumento muito acentuado do caudal de fluxo para dentro do recipiente (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 — Resultados de cada um dos sensores, para a mesma concentração de CO em função do caudal dentro da câmara de exposição.

| Caudal (Ndm ³ .min ⁻¹) | Concentração Sensor 1 (μmol.mol ⁻¹) | Acréscimo de concentração Sensor 1 (%) | Concentração Sensor 2 (μmol.mol ⁻¹) | Acréscimo de concentração Sensor 2 (%) |
|---|---|--|---|--|
| 0,35 | 4,58 | - | 4,97 | - |
| 0,45 | 4,84 | 6 | 5,32 | 7 |
| 1,20 | 5,06 | 10 | 5,49 | 10 |

Como se pretende que o sensor funcione nos testes da forma mais parecida com a utilização em ar ambiente, no limite, com velocidades de deslocação mínimas, foi escolhido o menor valor de caudal testado de fornecimento de padrão gasoso à câmara de exposição: 0,35 Ndm³.min⁻¹.

Considerando um volume da câmara de exposição vazio de 0,118 dm³, descontando o volume do sensor (aproximadamente 0,014 dm³), mais da placa ISB, cabos, sensores de temperatura e humidade relativa e tubo de teflon, poder-se-á estimar um volume útil da câmara de exposição de 0,1 dm³, resultando um tempo de residência do padrão gasoso dentro da câmara de 17 segundos, para um caudal de 0,35 Ndm³.min⁻¹.

A utilização de ar ambiente filtrado na diluição do padrão concentrado de CO, permite a obtenção de um padrão gasoso com uma composição de oxigénio próxima da existente no ar ambiente, permitindo assim que o sensor trabalhe em condições de existência de oxigénio, visto que, como foi visto anteriormente, é necessário que este gás esteja presente no eletrólito para ser reduzido no contra-eléctrodo, e compensar a oxidação do CO no eléctrodo de trabalho.

A gama recomendada pela Alphasense na utilização do sensor de CO-B4 relativamente à humidade relativa é de 15 a 90%. Visto que o sistema de produção de ar zero remove a humidade relativa do ar a níveis inferiores a 5% (a temperaturas de 20°C), e face ao perigo de desidratação do sensor com repercussões no seu funcionamento [42], foi necessário a humificação do ar para valores típicos de utilização. Assim, após a geração do padrão pelo sistema de diluição, o ar foi forçado a entrar num recipiente de vidro, denominado borbulhador, mas sem que o fluxo gasoso borbulhasse no líquido de água destilada, evitando assim humidades relativas superiores a 100% (Figura 4.2). O contacto do gás com a superfície da água fez com a humidade relativa ficasse dentro dos valores da gama normal de utilização (40 – 60%).

4.3 Tempo de Resposta

O tempo de resposta de um sistema de medição de qualidade do ar é denominado por t_{90} . Segundo a definição utilizada pelas normas europeias relativas à medição da qualidade do ar, é o intervalo de tempo entre o instante em que ocorre uma variação de concentração da amostra à entrada do analisador e o instante em que a leitura de saída atinge um nível correspondente a 90% do valor da leitura final estabilizada[43].

A determinação deste parâmetro assume papel fundamental na execução dos testes laboratoriais subsequentes, bem como na aplicação e utilização do sensor em medições reais.

Uma medição individual é uma medição média para um período de tempo igual ao tempo de resposta do sensor. Uma medição independente é uma medição individual que não é influenciada por uma medição individual prévia, obtida separando duas medições individuais em pelo menos quatro tempos de resposta⁴. Como os resultados dos testes laboratoriais têm que ser obtidos a partir de medições independentes, o tempo de resposta irá condicionar a duração de uma medição individual e do tempo de espera necessário após qualquer alteração das condições.

Uma das finalidades dos dados obtidos pelo sensor em avaliação será a comparação dos valores de concentração medidos com o respetivo valor limite definido na legislação. No caso do CO, o valor limite é de 10 mg.m⁻³ (8,59 μmol.mol⁻¹) para o valor máximo diário das médias octo-horárias. Face a este requisito, o sensor terá que ser capaz de produzir dados com um período de integração horário. Visando este fim, o tempo de resposta (*t*₉₀) deverá ser no máximo igual ou inferior a ¼ do período de integração relativo ao valor limite [39].

Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados dos tempos de resposta ascendente e descendente para os dois sensores testados. Foram realizados três ensaios para cada um dos tempos de resposta (subida e descida).

Tabela 4.3 — Resultado dos tempos de resposta em segundos obtidos para os dois sensores nos três ensaios realizados.

| N.º do Teste | Concentração CO (μmol.mol ⁻¹) | Tempo de Resposta Sensor 1 (s) | Tempo de Resposta Sensor 2 (s) | Ascendente ou Descendente | Temperatura da Câmara de Exposição (°C) | Humidade Relativa da Câmara de Exposição (%) |
|--|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---|--|
| 1 | 10,32 | 39 | 47 | Ascendente | 27,0 | 36 |
| 1 | 0,00 | 39 | 47 | Descendente | 27,0 | 36 |
| 2 | 10,32 | 40 | 47 | Ascendente | 26,9 | 35 |
| 2 | 0,00 | 38 | 47 | Descendente | 26,9 | 36 |
| 3 | 10,32 | 40 | 47 | Ascendente | 27,1 | 35 |
| 3 | 0,00 | 39 | 46 | Descendente | 27,2 | 35 |
| Média <i>t</i> ₉₀ Ascendente | | 40 | 47 | | | |
| Média <i>t</i> ₉₀ Descendente | | 39 | 47 | | | |
| <i>t</i> ₉₀ | | 40 | 47 | | | |

⁴ As definições de medição individual e medição independente, tal como a de tempo de resposta, foram retiradas da norma europeia de medição de monóxido de carbono no ar ambiente EN 14626:2012, e traduzem a definição que é utilizada na CEN para sistemas de medição automáticos de poluentes atmosféricos.

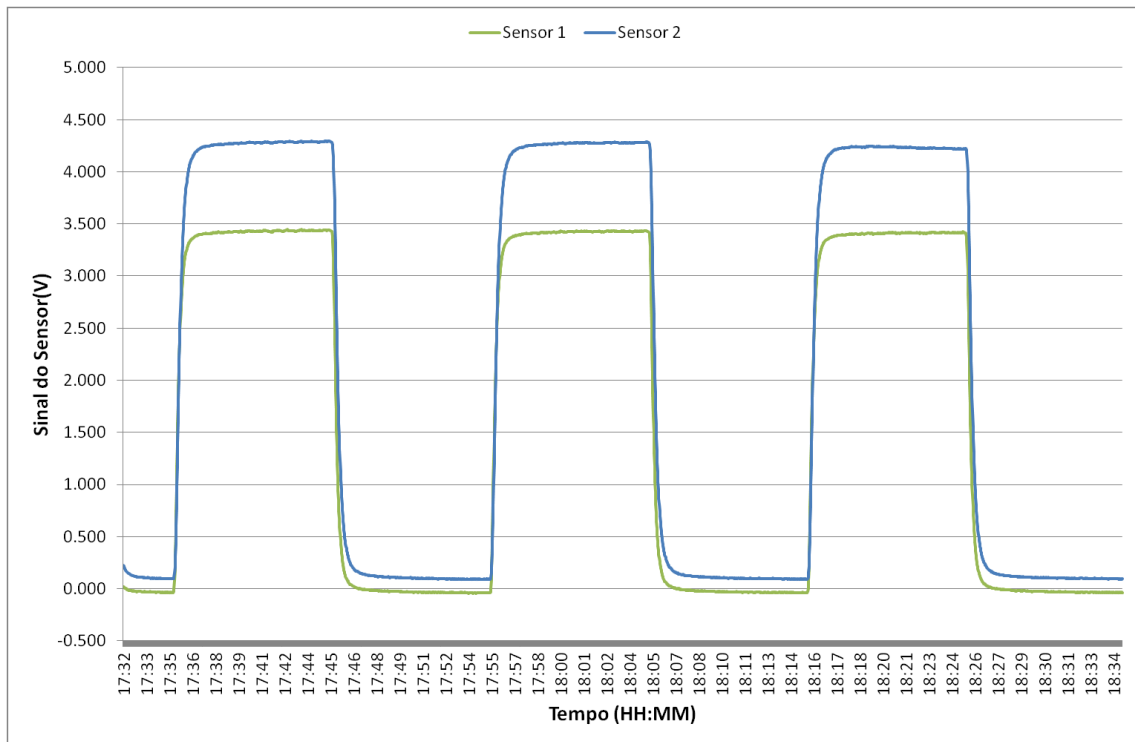


Figura 4.4 Representação gráfica do registo do sinal dos dois sensores, em V, na determinação do tempo de resposta.

O tempo de resposta ascendente e descendente obtido para cada sensor não diferiu mais que 1 segundo entre si. O tempo de resposta mais elevado dos dois sensores em teste foi o do Sensor 2 com 47 segundos.

Assim, nos vários testes de validação a realizar posteriormente, cada medição individual será realizada $4 \times 47 \text{ s} = 188 \text{ s}$ após a alteração das condições de teste. Acrescentando o tempo de residência da câmara de exposição de 17 segundos, mais algum tempo extra e foi estabelecido 4 minutos (240 segundos) como o tempo necessário para que fosse retirada a primeira medição individual após a mudança de alteração nas condições do gás na câmara de exposição.

Por uma questão prática, considerou-se para este sensor que uma medição individual era relativa a um período de 1 minuto, superior aos 47 s do t_{90} .

Verifica-se ainda que o valor obtido para o tempo de resposta é inferior a $\frac{1}{4}$ do período de integração horário, permitindo assim a utilização deste sensor para medições em que o objetivo é também a comparação com o valor limite de CO. A rápida resposta deste detetor permite que este seja considerado bastante apto para medições em condições com acentuadas variações temporais das concentrações, características de ambiente urbano com forte exposição a fontes emissoras deste poluente. Devido à sua rápida resposta, é igualmente adequado para medições móveis, em que se pretenda avaliar o perfil das concentrações num determinado trajeto.

4.4 Pré-Calibração

Este ensaio pretende avaliar se a transformação da resposta do sensor em concentração de monóxido de carbono não inclui qualquer erro sistemático, mantendo as condições ambientais estáveis. Desta forma, mantendo os valores de humidade relativa e temperatura constantes, pretende-se verificar se existe uma relação linear entre a concentração de monóxido de carbono e a resposta do sensor.

Como foi referido anteriormente, a equação modelo da resposta do sensor baseia-se na diferença de valores de tensão elétrica do elétrodo de trabalho (*WE*) com a tensão elétrica do elétrodo auxiliar (*AE*), sendo posteriormente este resultado multiplicado por um fator e adicionado um determinado valor constante.

Foi definido previamente o valor de 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ como fim de escala de trabalho do sensor. Este valor abrange a verificação do cumprimento do respetivo valor limite presente na legislação ($8,59 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1} = 10,00 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a 20 °C e 1013 hPa), permitindo ainda ao sistema de aquisição de dados, com entrada de 0 – 5 V, adquirir o sinal de cada um dos elétrodos.

Os testes foram realizados para várias concentrações, segundo a ordem de 80, 40, 0, 60, 20 e 95% do fim de escala. Esta ordem de exposição do sensor às concentrações de monóxido de carbono, permite fazer o ensaio entrando em consideração com o possível efeito de histerese. Para cada concentração gerada foi calculada a média de 4 medições individuais relativas a um período de integração de 1 minuto cada, depois de um tempo de espera de 4 minutos após a alteração das concentrações.

Na Tabela 4.4 estão resumidos os resultados obtidos no dia 1 de agosto para os dois sensores em teste.

Tabela 4.4 — Quadro resumo com a resposta dos dois sensores em teste para várias concentrações de monóxido de carbono.

| Concentração do padrão de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | WE1 (V) | AE1 (V) | WE2 (V) | AE2 (V) | Temperatura (°C) | Humidade Relativa (%) |
|--|---------|---------|---------|---------|------------------|-----------------------|
| 10,32 | 3,737 | 0,325 | 4,349 | 0,228 | 26,8 | 43 |
| 5,48 | 2,081 | 0,294 | 2,420 | 0,198 | 26,9 | 43 |
| 0,00 | 0,232 | 0,260 | 0,277 | 0,168 | 26,7 | 44 |
| 7,93 | 2,905 | 0,304 | 3,374 | 0,203 | 26,5 | 44 |
| 2,96 | 1,207 | 0,270 | 1,406 | 0,171 | 26,5 | 45 |
| 12,08 | 4,314 | 0,322 | >5,000 | 0,214 | 26,4 | 45 |

Em resultado do Sensor 2 ser mais recente (julho de 2015), verifica-se que tem uma maior sensibilidade. Por essa razão, para os 95% do fim de escala, a tensão no elétrodo de trabalho foi superior aos 5 V máximos da placa de aquisição, não sendo utilizado por isso este último ponto na pré-calibração do Sensor 2.

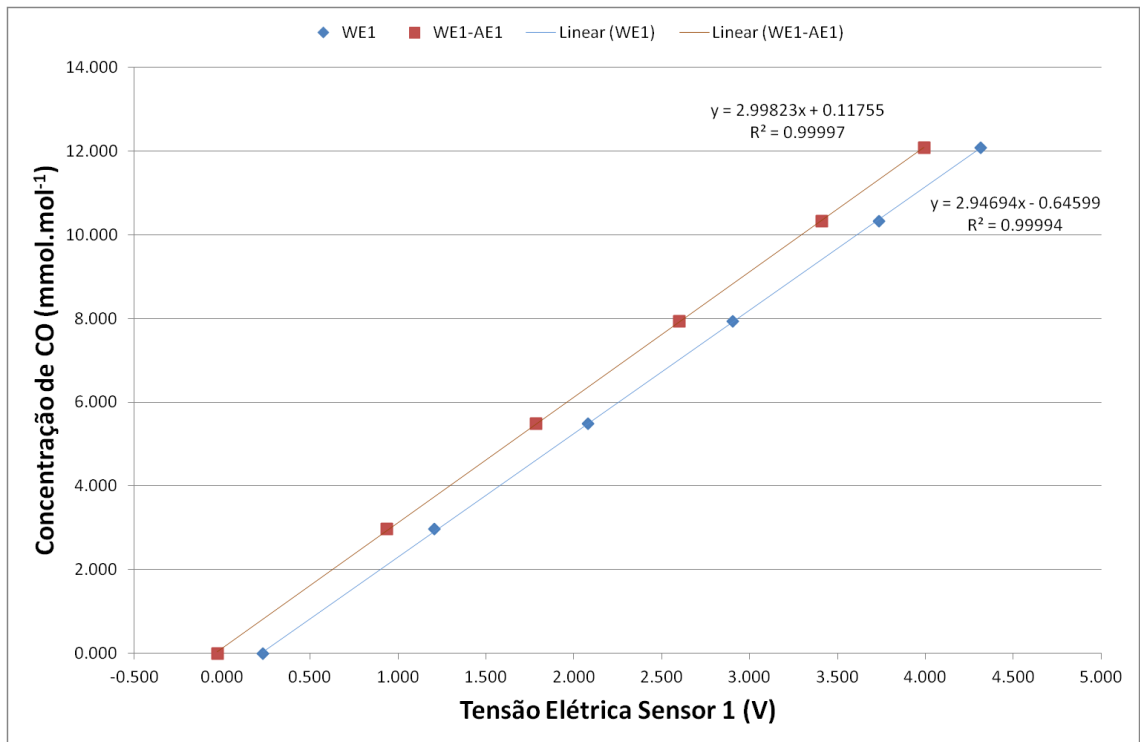


Figura 4.5 Representação gráfica da resposta do Sensor 1 em função da concentração de CO.

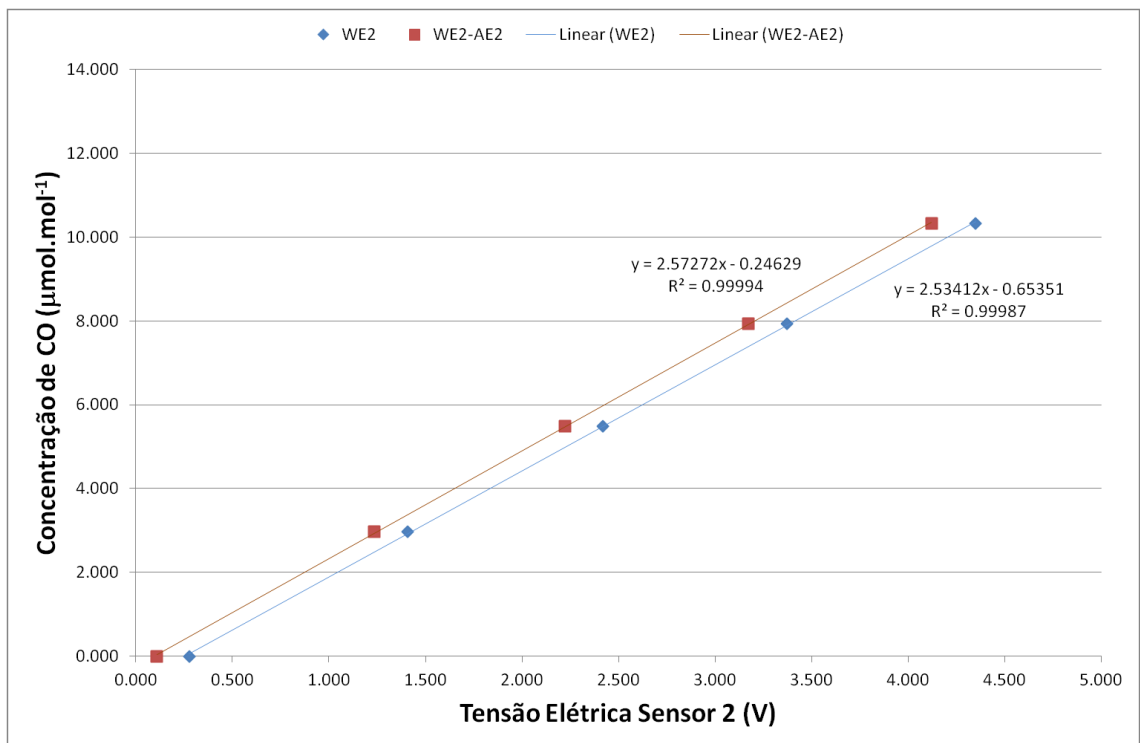


Figura 4.6 Representação gráfica da resposta do Sensor 2 em função da concentração de CO.

Para ambos os sensores, a resposta do elétrodo de trabalho é bastante linear com a concentração de monóxido de carbono, com valores de coeficiente de correlação ao quadrado (r^2) de 0,99994 e 0,99987. A subtração da tensão do elétrodo de trabalho pelo valor da tensão do elétrodo auxiliar, como refere a equação modelo do sensor, faz aumentar ligeiramente o r^2 , sendo contudo quase irrelevante face à extrema linearidade do sinal do elétrodo de trabalho.

Utilizando os parâmetros da regressão linear de cada um dos sensores para a diferença dos dois elétrodos, e face às equações do modelo do sensor apresentadas anteriormente nas equações 3.8 a 3.10, são apresentados na Tabela 4.5 os parâmetros experimentais do sensor para as condições médias de temperatura e de humidade relativa do teste.

Tabela 4.5 — Quadro resumo com os parâmetros da equação modelo (Equações 3.9 e 3.10) da resposta para o Sensor 1 e do Sensor 2 obtidos após a calibração em toda a gama de calibração.

| Sensor | Temp. (°C) | HR (%) | A [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$] | B/S_{WE} (V) | S_{WE} (valor de fábrica) [$\text{V}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] | $V_{AEpcb} - V_{WEpcb}$ (valor de fábrica) [V] |
|----------|------------|--------|---|----------------|---|--|
| Sensor 1 | 26,7 | 44 | 2,998 | 0,118 | 0,334 (0,430) | 0,039 (0,011) |
| Sensor 2 | | | 2,573 | -0,246 | 0,389 (0,442) | -0,096 (-0,011) |

Os valores de sensibilidade obtidos para os sensores são inferiores à informação fornecida pelo fabricante. Contudo, é conhecido que os sensores eletroquímicos podem perder sensibilidade, pelo que esta diferença poderá resultar da diferença temporal entre os testes de fábrica e os testes feitos durante este trabalho. O valor de $V_{AEpcb} - V_{WEpcb}$, que segundo a teoria não depende da temperatura (Alphasense), apresentou uma diferença de valor mais significativa para o Sensor 2, relativamente ao valor de fábrica.

Na Tabela 4.6 estão apresentadas as diferenças entre o valor padrão e o valor obtido pela aplicação da equação modelo de cada um dos sensores, refletindo o erro de interpolação (resíduos).

Tabela 4.6 — Quadro resumo dos valores reais de CO com os valores calculados a partir do modelo obtido para cada um dos sensores e indicação do respetivo erro.

| Concentração do padrão de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Modelo Sensor 1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Resíduo Sensor 1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Modelo Sensor 2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Resíduo Sensor 2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Temp. (°C) | HR (%) |
|--|---|--|---|--|------------|--------|
| 0,00 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 26,7 | 44 |
| 2,96 | 2,93 | -0,04 | 2,93 | -0,03 | 26,5 | 45 |
| 5,48 | 5,47 | -0,01 | 5,47 | -0,01 | 26,9 | 43 |
| 7,93 | 7,92 | -0,02 | 7,91 | -0,02 | 26,5 | 44 |
| 10,32 | 10,34 | 0,02 | 10,36 | 0,03 | 26,8 | 43 |
| 12,08 | 12,09 | 0,01 | - | - | 26,4 | 45 |

O resíduo máximo observado para os sensores foi de 0,04 e 0,03 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente para o Sensor 1 e 2. Assumindo uma distribuição retangular para esta fonte de incerteza, podemos concluir que a incerteza padrão relativa ao desvio de linearidade do sensor é dada pela Equação 4.2.

$$u(\text{desv.linea}) = \text{Resíduo}_{\text{MÁX}} / \sqrt{3}, \quad 4.2$$

Assim, a incerteza padrão associada ao desvio linearidade no sensor 1 e 2 é de respetivamente 0,023 e de 0,017 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os resultados dos testes seguintes serão obtidos com os parâmetros de calibração de cada um dos sensores apresentados na Tabela 4.5.

4.5 Repetibilidade

A repetibilidade da resposta do sensor foi determinada usando a fórmula do desvio padrão (s_r) de 10 valores de medições individuais de um minuto cada (Tabela 4.7) para 0, 40 e 80% do fim de escala. Os valores de concentração de CO obtidos foram determinados aplicando as duas equações modelos determinadas na secção anterior. O cálculo do desvio padrão da repetibilidade foi realizado utilizando a Equação 4.3.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R})^2}{N - 1}}, \quad 4.3$$

em que R_i é o valor de cada medição individual, \bar{R} é o valor médio das N medições individuais.

A repetibilidade é a diferença provável entre duas medições efetuadas em condições repetíveis, definida pela expressão $2\sqrt{2}s_r$, onde s_r é o desvio-padrão de repetibilidade para 40 e 80% do fim de escala. O limite de deteção e de quantificação é expresso respetivamente por $3s_{r0}$ e $10s_{r0}$, onde s_{r0} é o desvio padrão das 10 leituras de ar zero.

Os valores de limite de deteção e de quantificação obtidos para os dois sensores foram iguais, verificando-se que em termos de repetibilidade, os valores obtidos foram semelhantes, com 0,03 e 0,04 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente para o Sensor 1 e 2.

A incerteza padrão associada à repetibilidade de cada um dos sensores é o próprio valor da repetibilidade, 0,026 e 0,037 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 4.7 — Quadro resumo dos valores reais de CO com os valores calculados a partir do modelo obtido para cada um dos sensores e indicação do respetivo erro.

| N=10 (26,3°C e 35%) | [CO] Sensor 1 (μmol.mol ⁻¹) | | | [CO] Sensor 2 (μmol.mol ⁻¹) | | |
|---|---|-------|-------|---|-------|-------|
| | Ensaio | 0% | 40% | 80% | 0% | 40% |
| 1 | 0,09 | 6,65 | 10,28 | 0,09 | 6,81 | 10,68 |
| 2 | 0,08 | 6,66 | 10,28 | 0,08 | 6,81 | 10,69 |
| 3 | 0,07 | 6,66 | 10,28 | 0,07 | 6,81 | 10,70 |
| 4 | 0,06 | 6,66 | 10,28 | 0,07 | 6,81 | 10,69 |
| 5 | 0,06 | 6,67 | 10,28 | 0,06 | 6,82 | 10,70 |
| 6 | 0,06 | 6,67 | 10,28 | 0,06 | 6,82 | 10,70 |
| 7 | 0,05 | 6,67 | 10,29 | 0,06 | 6,82 | 10,70 |
| 8 | 0,05 | 6,67 | 10,29 | 0,06 | 6,83 | 10,69 |
| 9 | 0,05 | 6,67 | 10,29 | 0,06 | 6,83 | 10,70 |
| 10 | 0,05 | 6,68 | 10,29 | 0,05 | 6,84 | 10,70 |
| Desvio Padrão | 0,013 | 0,009 | 0,005 | 0,013 | 0,013 | 0,006 |
| Repetibilidade | - | 0,026 | 0,015 | - | 0,037 | 0,017 |
| Limite de Detecção 3*s _{r0} | 0,04 | | | 0,04 | | |
| Limite de Quantificação 10*s _{r0} | 0,13 | | | 0,13 | | |

4.6 Deriva de Curto-Termo

Na determinação da deriva de curto prazo, são realizadas três medições individuais em diferentes concentrações, durante pelo menos três dias consecutivos. Em cada dia, são realizadas 9 medições no total, três referentes a cada uma das concentrações: 0, 40 e 80%. Para uma determinada concentração, a estabilidade de curto termo é estimada calculando a média da diferença da resposta do sensor em dois dias consecutivos, aplicando a seguinte equação:

$$D_{SS} = \frac{\sum_{i=1}^{N-3} |R_{s,depois} - R_{s,antes}|}{N-3}, \quad 4.4$$

em que, R_s é a resposta do sensor a 0, 40 ou 80% da escala de medição em t_0 (antes) e t_{0+24h} (depois), N é o número total de medições individuais realizadas nos vários dias de estudo para uma determinada concentração. No caso dos três dias consecutivos, e para uma dada concentração, o número de medições será de $N=9$ (3 réplicas x 3 dias). De forma a não incluir no estudo desta

característica de desempenho fenômenos de histerese, a ordem das concentrações dos testes deverá ser sempre repetida.

Os ensaios foram realizados ao longo de cinco dias, entre 1 e 5 de agosto ($N=3 \times 5=15$). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.8 a 4.10.

Tabela 4.8 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores em cinco dias consecutivos para uma concentração de 0% fim de escala.

| Concentração de CO 0,00 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0% Fim de escala), Temp: 22,8 – 24,9 °C; HR: 35 – 49% | | | | |
|--|---|---|---|---|
| Data | Sensor 1 [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] | $(R_{s,\text{depois}}-R_{s,\text{antes}})_1$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] | Sensor 2 [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] | $(R_{s,\text{depois}}-R_{s,\text{antes}})_2$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] |
| 01-08-15 (#1) | 0,12 | - | 0,15 | - |
| 01-08-15 (#2) | 0,12 | - | 0,15 | - |
| 01-08-15 (#3) | 0,12 | - | 0,15 | - |
| 02-08-15 (#1) | 0,02 | 0,09 | 0,19 | 0,05 |
| 02-08-15 (#2) | 0,01 | 0,11 | 0,19 | 0,03 |
| 02-08-15 (#3) | 0,00 | 0,12 | 0,17 | 0,02 |
| 03-08-15 (#1) | 0,05 | 0,02 | 0,02 | 0,17 |
| 03-08-15 (#2) | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,17 |
| 03-08-15 (#3) | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,17 |
| 04-08-15 (#1) | 0,07 | 0,03 | -0,01 | 0,03 |
| 04-08-15 (#2) | 0,07 | 0,03 | -0,02 | 0,03 |
| 04-08-15 (#3) | 0,06 | 0,03 | -0,02 | 0,03 |
| 05-08-15 (#1) | 0,13 | 0,06 | 0,01 | 0,02 |
| 05-08-15 (#2) | 0,10 | 0,04 | -0,02 | 0,00 |
| 05-08-15 (#3) | 0,10 | 0,04 | -0,02 | 0,00 |
| D_{ss} | - | 0,05 | - | 0,06 |
| Desvio Padrão | - | 0,03 | - | 0,07 |

Tabela 4.9 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores em cinco dias consecutivos para uma concentração de 40% fim de escala.

| Concentração de CO 5,48 $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ (40% Fim de escala), Temp: 22,8 – 24,9 °C; HR: 35 – 49 | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Data | Sensor 1 [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] | $(R_{s,depois}-R_{s,antes})_1$ [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] | Sensor 2 [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] | $(R_{s,depois}-R_{s,antes})_2$ [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] |
| 01-08-15 (#1) | 5,29 | - | 5,57 | - |
| 01-08-15 (#2) | 5,27 | - | 5,56 | - |
| 01-08-15 (#3) | 5,27 | - | 5,54 | - |
| 02-08-15 (#1) | 5,35 | 0,06 | 5,58 | 0,01 |
| 02-08-15 (#2) | 5,36 | 0,09 | 5,60 | 0,04 |
| 02-08-15 (#3) | 5,36 | 0,10 | 5,60 | 0,07 |
| 03-08-15 (#1) | 5,23 | 0,12 | 5,35 | 0,23 |
| 03-08-15 (#2) | 5,23 | 0,12 | 5,35 | 0,25 |
| 03-08-15 (#3) | 5,24 | 0,13 | 5,35 | 0,25 |
| 04-08-15 (#1) | 5,27 | 0,04 | 5,34 | 0,01 |
| 04-08-15 (#2) | 5,28 | 0,05 | 5,35 | 0,00 |
| 04-08-15 (#3) | 5,28 | 0,04 | 5,35 | 0,00 |
| 05-08-15 (#1) | 5,28 | 0,01 | 5,34 | 0,00 |
| 05-08-15 (#2) | 5,28 | 0,00 | 5,34 | 0,01 |
| 05-08-15 (#3) | 5,28 | 0,00 | 5,34 | 0,02 |
| D _{ss} | - | 0,06 | - | 0,07 |
| Desvio Padrão | - | 0,05 | - | 0,10 |

Tabela 4.10 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores em cinco dias consecutivos para uma concentração de 80% fim de escala.

| Concentração de CO 10,32 $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ (80% Fim de escala) , Temp: 22,8 – 24,9 °C; HR: 35 – 49% | | | | |
|--|--|--|--|--|
| Data | Sensor 1 [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] | $(R_{s,depois}-R_{s,antes})_1$ [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] | Sensor 2 [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] | $(R_{s,depois}-R_{s,antes})_2$ [$\mu\text{mol.mol}^{-1}$] |
| 01-08-15 (#1) | 9,97 | | 10,50 | |
| 01-08-15 (#2) | 9,95 | | 10,49 | |
| 01-08-15 (#3) | 9,93 | | 10,42 | |
| 02-08-15 (#1) | 10,20 | 0,22 | 10,50 | 0,00 |
| 02-08-15 (#2) | 10,21 | 0,26 | 10,51 | 0,02 |
| 02-08-15 (#3) | 10,22 | 0,29 | 10,52 | 0,10 |
| 03-08-15 (#1) | 9,94 | 0,26 | 10,19 | 0,31 |
| 03-08-15 (#2) | 9,94 | 0,27 | 10,19 | 0,32 |
| 03-08-15 (#3) | 9,94 | 0,27 | 10,19 | 0,33 |
| 04-08-15 (#1) | 9,91 | 0,03 | 10,13 | 0,06 |
| 04-08-15 (#2) | 9,91 | 0,03 | 10,13 | 0,06 |
| 04-08-15 (#3) | 9,91 | 0,03 | 10,14 | 0,06 |
| 05-08-15 (#1) | 9,92 | 0,02 | 10,14 | 0,01 |
| 05-08-15 (#2) | 9,93 | 0,02 | 10,15 | 0,01 |
| 05-08-15 (#3) | 9,93 | 0,02 | 10,15 | 0,01 |
| D_{ss} | | 0,14 | | 0,11 |
| Desvio Padrão | | 0,13 | | 0,13 |

Na Figura 4.7 estão representados os valores de D_{ss} para cada um dos sensores e para cada concentração.

A análise do gráfico da Figura 4.7 permite observar que a deriva de curto termo não é independente da concentração medida, ou seja, é tanto maior quando maior for a gama de leitura do detetor. A incerteza associada à deriva de curto-tempo não é calculada visto estar incluída na incerteza da deriva de longo tempo a determinar no ponto seguinte.

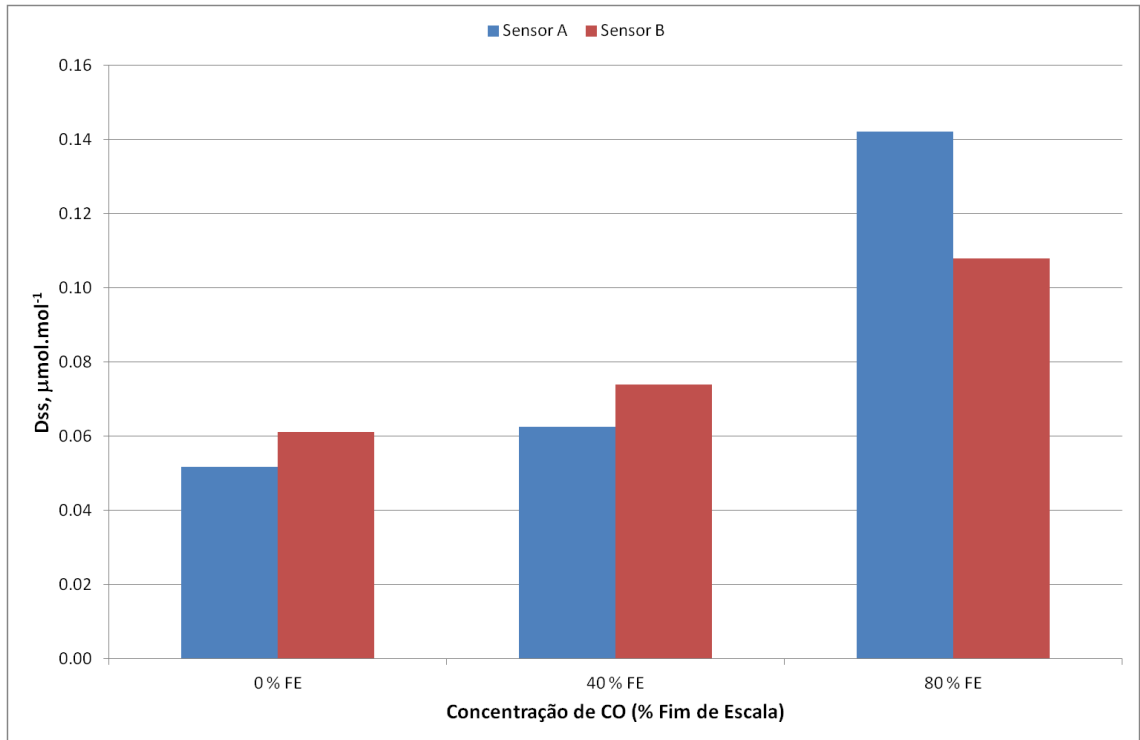


Figura 4.7 Representação gráfica da deriva de curto-termo para os dois sensores em função da concentração de CO.

4.7 Deriva de Longo-Termo

Para a deriva de longo-termo é utilizado um período temporal mínimo de 3 meses, com medições individuais sem repetição. Quinzenalmente e para apenas dois pontos de concentração (0 e 50% de fim de escala, denominada por span), é realizada uma medição individual. De forma a não incluir no estudo desta característica de desempenho fenômenos de histerese, a ordem das concentrações dos testes deverá ser sempre repetida. Foi sempre utilizado ao longo destes quase três meses os mesmos parâmetros de cada um dos sensores, obtidos na secção 4.4.

A deriva de longo-termo é calculada pelas seguintes fórmulas⁵:

$$D_{L,z} = |(C_{z,2} - C_{z,1})|, \quad 4.5$$

em que, $D_{L,z}$ é a deriva de longo termo em zero, $C_{z,1}$ é a média de 4 leituras de resposta do sensor a uma concentração de zero no início do período de três meses, e $C_{z,2}$ é a média de 4 leituras de resposta do sensor a uma concentração de zero no final do período.

$$D_{L,s} = \left| \frac{(C_{s,2} - C_{s,1}) - D_{L,z}}{C_{s,1}} \right| \times 100\%, \quad 4.6$$

⁵ Definição apresentada no ponto 8.5.4 da EN14626:2012.

em que, $D_{L,s}$ é a deriva de longo termo em percentagem para um determinado valor de concentração, $C_{s,1}$ é a média de 4 leituras de resposta do sensor a uma concentração de CO no início do período de três meses, e $C_{s,2}$ é a média de 4 leituras de resposta do sensor a uma concentração de CO no final do período.

As incertezas padrão associadas ao desvio de longo-termo de zero u_{zd} e desvio de longo-termo de span u_{sd} , são calculadas de acordo com as seguintes fórmulas:

$$u_{zd} = \frac{D_{L,z}}{\sqrt{3}}, \quad 4.7$$

$$u_{sd} = \frac{\frac{D_{L,s}}{100} \times VL}{\sqrt{3}}, \quad 4.8$$

em que VL é o valor de concentração do Valor Limite de CO.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores das verificações realizadas com uma periodicidade média quinzenal ao longo de três meses e os resultados finais das duas derivas e respectivas incertezas.

Tabela 4.11 — Quadro resumo dos valores de CO obtidos nos dois sensores ao longo de três meses para uma concentração 0 de 50% fim de escala, e as respectivas incertezas associadas à deriva de longo termo de zero e de span.

| Concentração de Zero e de CO 6,42 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (50% Fim de escala) | | | | |
|---|--|---|--|---|
| Data | Sensor 1 Zero [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] | Sensor 1 50%FE [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] | Sensor 2 Zero [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] | Sensor 2 50%FE [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$] |
| 01/08/2015 | 0,03 | 6,41 | 0,03 | 6,40 |
| 13/08/2015 | 0,18 | 6,19 | -0,12 | 6,23 |
| 31/08/2015 | 0,14 | 6,47 | 0,05 | 6,35 |
| 17/09/2015 | 0,12 | 6,46 | -0,08 | 6,34 |
| 30/09/2015 | 0,01 | 6,17 | -0,17 | 6,14 |
| 07/10/2015 | -0,07 | 5,63 | 0,19 | 6,05 |
| 22/10/2015 | -0,12 | 5,74 | -0,16 | 5,82 |
| $D_{L,z}$ | 0,15 | | 0,19 | |
| $D_{L,s}$ | | 8,1% | | 6,1% |
| u_{zd} | 0,043 | | 0,055 | |
| u_{sd} | | 0,40 | | 0,30 |

Verifica-se que a deriva de longo termo para concentrações de CO pode atingir valores até 8% (Sensor 1) ao longo de três meses de medição sem qualquer ajuste nos parâmetros de calibração dos sensores. Os valores de deriva de zero em três meses chegaram a $0,19 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em termos de incerteza padrão, assume como muito relevante a contribuição da incerteza padrão relativa à deriva de longo-termo no valor de $0,40 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, substancialmente mais elevada que as incertezas padrão calculadas anteriormente.

4.8 Interferentes

O documento pelo qual foi baseado o conjunto de testes executados ao sensor CO-B4 [39] prevê a realização de vários ensaios de interferentes, entre os quais: matriz do poluente, compostos gasosos, temperatura, humidade relativa, efeito de pressão e histerese.

Idealmente seria importante ter meios para verificar de forma objetiva a influência de todas estas grandezas na resposta do sensor. Contudo, os meios necessários para poder controlar a humidade relativa, pressão atmosférica e a concentração de determinados gases, para além da concentração de monóxido de carbono, extravasam as possibilidades técnicas existentes no âmbito deste projeto. De seguida é resumida a informação da Alphasense relativamente à influência de determinadas grandezas na resposta do sensor:

- **Humidade Relativa:** A informação disponibilizada pela Alphasense permite concluir que a resposta do sensor não se altera com as variações diárias normais da humidade relativa. No caso do sensor CO-B4, verifica-se que após uma exposição muito prolongada (até 20 dias) a valores de humidade relativa muito baixos, e posterior re-hidratação a valores de humidade relativa normais (50 – 60%), o sensor volta a adquirir valores de sensibilidade típicos, sendo que a única diferença é o aumento do tempo de resposta [42].
- **Pressão Atmosférica:** Os sensores da Alphasense estão concebidos para funcionarem à pressão atmosférica com uma variação máxima de ± 200 hPa mantendo as suas características de funcionamento. Testes da marca evidenciam que até ± 600 hPa os sensores continuam a apresentar um comportamento normal, com uma pequena variação de sensibilidade [44]. Atendendo que a pressão atmosfera decresce 1 hPa por cada oito metros de altitude[45], e que a altitude máxima de Portugal Continental é de 2000 metros, verifica-se que a gama máxima de variação de utilização em Portugal Continental será de 750 – 1040 hPa. Assim, a partir dos 1600 metros, o sensor fica fora dos ± 200 hPa, podendo por isso apresentar variação de sensibilidade. Visto que a utilização normal do sensor é em ambiente urbanos, e não existem em Portugal cidades acima de 1600 metros, a interferência da variação da pressão atmosférica torna-se pouco importante.
- **Efeito de matriz:** O estudo de caracterização e definição dos parâmetros de calibração do sensor foram realizados com atmosferas padrão geradas com ar ambiente filtrado para o CO. Assim, não há diferença na matriz do CO quando é analisado no ar ambiente, e no gás de calibração.
- **Interferentes Gasosos:** A informação resumida na Tabela 3.1 da secção 3.1.2, evidencia o hidrogénio como sendo o interferente mais significativo na resposta do sensor de CO, com 10% do valor de concentração de H_2 . Por exemplo, uma exposição do sensor a $100 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de H_2 , produziria uma resposta de $10 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ de CO

no sensor. Sendo a concentração média de hidrogénio da atmosfera de $0,58 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [46], este gás poderá produzir uma interferência média de $0,06 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ nas concentrações de CO. É ainda relevante referir que as atmosferas padrão utilizadas nos estudos de caracterização e definição dos parâmetros de calibração do sensor, utilizam como ar de diluição ar ambiente filtrado de CO, mas com a mesma concentração de hidrogénio, visto o sistema de filtração não remover este composto, anulando essa interferência do hidrogénio. O outro interferente potencialmente significativo é o NO, em que uma concentração de $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, representativa de ambientes urbanos muito poluídos [47], pode provocar uma interferência de -3% na resposta do sensor, ou seja, $-0,015 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. Contudo, esta diferença de valor é, em módulo, inferior ao limite de deteção ($0,04 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$), sendo por isso desprezável.

Assim, com base na informação técnica da Alphasense, foi considerada desprezável a influência do efeito da humidade relativa, a influência da pressão atmosférica, efeito de matriz, e dos compostos gasosos. De seguida vai-se apresentar o estudo da influência da temperatura e da histerese na resposta do sensor.

4.8.1 Efeito da Temperatura

Segundo a informação original da Alphasense [44], a variação da temperatura pode causar a alteração de três parâmetros importantes na resposta do sensor: tempo de resposta, sensibilidade e corrente de zero.

O tempo de resposta mantém-se constante entre os $10 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que, abaixo de 10°C verifica-se um aumento da resposta do sensor em cerca de 50%. Face às temperaturas ambiente existentes em Portugal, não é significativo o potencial aumento do tempo de resposta face à exposição do sensor a temperaturas abaixo de 10°C .

Em termos genéricos, a sensibilidade dos sensores da Alphasense aumentam cerca de $+0,1$ a $+0,3\% \cdot \text{K}^{-1}$. No caso dos sensores de CO, esta dependência com a temperatura é mais significativa dentro de toda a gama de sensores para ar ambiente. No que diz respeito à corrente de zero e segundo as informações da marca, esta mantém-se tipicamente constante para valores inferiores a 30°C . Apesar de a Alphasense referir na sua documentação que a variabilidade dos coeficientes de sensibilidade e corrente de zero em função da temperatura é no máximo de 10% num lote de vários sensores, foi definido como importante na realização deste trabalho o estudo da contribuição da temperatura na equação modelo da resposta de cada um dos dois sensores.

Os testes foram realizados no dia 2 de agosto, recorrendo a dispositivos que permitissem controlar a temperatura para valores desejados: frigorífico, mala térmica elétrica e estufa.

Visto que o procedimento de humificação do gás padrão se manteve inalterado, a percentagem absoluta de água presente no gás padrão permaneceu dentro dos mesmos valores. Contudo, visto que a humidade relativa, para a mesma quantidade de massa de vapor de água no ar, depende da temperatura, os valores obtidos na câmara de exposição foram diferentes para cada temperatura de teste.

A resposta dos dois sensores foi avaliada para três níveis de concentração diferentes (0, 40 e 80% do FE), para seis diferentes temperaturas do ar. Após a alteração das condições de

temperatura, esperou-se 60 minutos para se realizar as medições individuais para cada uma das três concentrações de teste. Na Tabela 4.12, estão resumidos os resultados obtidos em termos de diferença de tensão elétrica do eletrodo de trabalho e o auxiliar. A partir da recta de regressão obtida com melhor ajuste para cada temperatura, é apresentado o valor de sensibilidade, S_{WE} (Equação 3.9) e a ordenada na origem.

Tabela 4.12 — Quadro resumo dos valores da diferença dos dois eletrodos em cada um dos sensores a 0, 40 e 80% FE para as diferentes temperaturas do teste, e respectivos parâmetros da reta de calibração (S_{WE} e Ordenada na Origem)

| Concentração de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Temp ($^{\circ}\text{C}$) | HR (%) | $WE_T - AE_T$ (V) | S_{WE} [$\text{V}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] | Ordenada na Origem Sensor1 (V) | $WE_T - AE_T$ (V) | S_{2WE} [$\text{V}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})^{-1}$] | Ordenada na Origem Sensor2 (V) |
|--|-----------------------------|--------|-------------------|--|--------------------------------|-------------------|---|--------------------------------|
| 0,00 (0% FE) | 3,7 | 84 | -0,011 | 0,267 | 0,012 | 0,074 | 0,320 | -0,072 |
| 5,48 (40% FE) | | | 1,446 | | | 1,822 | | |
| 10,32 (80% FE) | | | 2,743 | | | 3,377 | | |
| 0,00 (0% FE) | 15,9 | 61 | 0,000 | 0,308 | 0,004 | 0,123 | 0,371 | -0,117 |
| 5,48 (40% FE) | | | 1,677 | | | 2,139 | | |
| 10,32 (80% FE) | | | 3,180 | | | 3,957 | | |
| 0,00 (0% FE) | 24,3 | 42 | -0,038 | 0,330 | 0,044 | 0,167 | 0,389 | -0,159 |
| 5,48 (40% FE) | | | 1,749 | | | 2,272 | | |
| 10,32 (80% FE) | | | 3,368 | | | 4,183 | | |
| 0,00 (0% FE) | 32,3 | 28 | -0,098 | 0,348 | 0,109 | 0,149 | 0,408 | -0,133 |
| 5,48 (40% FE) | | | 1,776 | | | 2,337 | | |
| 10,32 (80% FE) | | | 3,499 | | | 4,364 | | |
| 0,00 (0% FE) | 39,2 | 19 | -0,181 | 0,360 | 0,196 | 0,101 | 0,421 | -0,063 |
| 5,48 (40% FE) | | | 1,749 | | | 2,324 | | |
| 10,32 (80% FE) | | | 3,541 | | | 4,427 | | |
| 0,00 (0% FE) | 44,2 | 15 | $\leq 0,000$ | 0,364 (*) | 0,230 (*) | 0,039 | 0,421 | -0,037 |
| 5,48 (40% FE) | | | 1,761 | | | 2,340 | | |
| 10,32 (80% FE) | | | 3,522 | | | 4,387 | | |

(*) – O valor da tensão elétrica no eletrodo de trabalho baixou até zero. Os valores de S_1 e $V_{1_{\text{pcbWE}}}-V_{1_{\text{pcbAE}}}$ foram estimados a partir dos valores de 40% e 80% do FE.

Confirmando os dados técnicos do fabricante do sensor, os resultados obtidos em ambos os sensores exibem uma variação clara da sensibilidade em função da temperatura. No gráfico da Figura 4.8 estão apresentados os dados da variação da sensibilidade em função da temperatura.

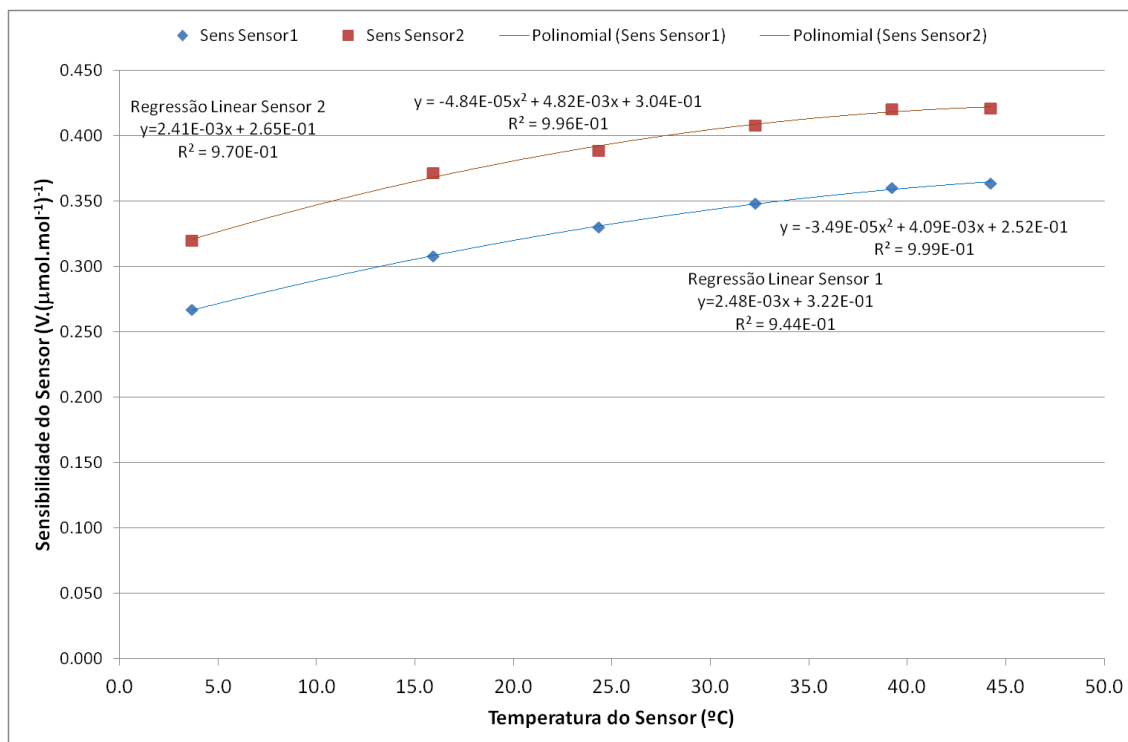


Figura 4.8 Representação gráfica da sensibilidade dos dois sensores em função da temperatura e respetivas curvas de melhor ajuste lineares e quadráticas.

Considerando uma progressão linear em toda a gama de temperatura estudada (4 – 44 °C), verifica-se que em termos médios, a taxa de crescimento da sensibilidade em função da temperatura para o Sensor 1 é 0,25%.K⁻¹ enquanto para o Sensor 2 foi de 0,24%.K⁻¹. Contudo, é nítido no gráfico que a sensibilidade a partir dos 40°C não aumenta significativamente, verificando-se que a melhor curva de interpolação dos dados obtidos para cada um dos sensores é um polinómio de 2º grau. Para a gama estudada, a taxa de crescimento da sensibilidade é ligeiramente superior para temperaturas mais baixas, e abranda nas temperaturas mais elevadas.

No gráfico da Figura 4.9 está representada a variação dos valores da ordenada na origem (B/S_{WE}) obtida para cada sensor em cada temperatura.

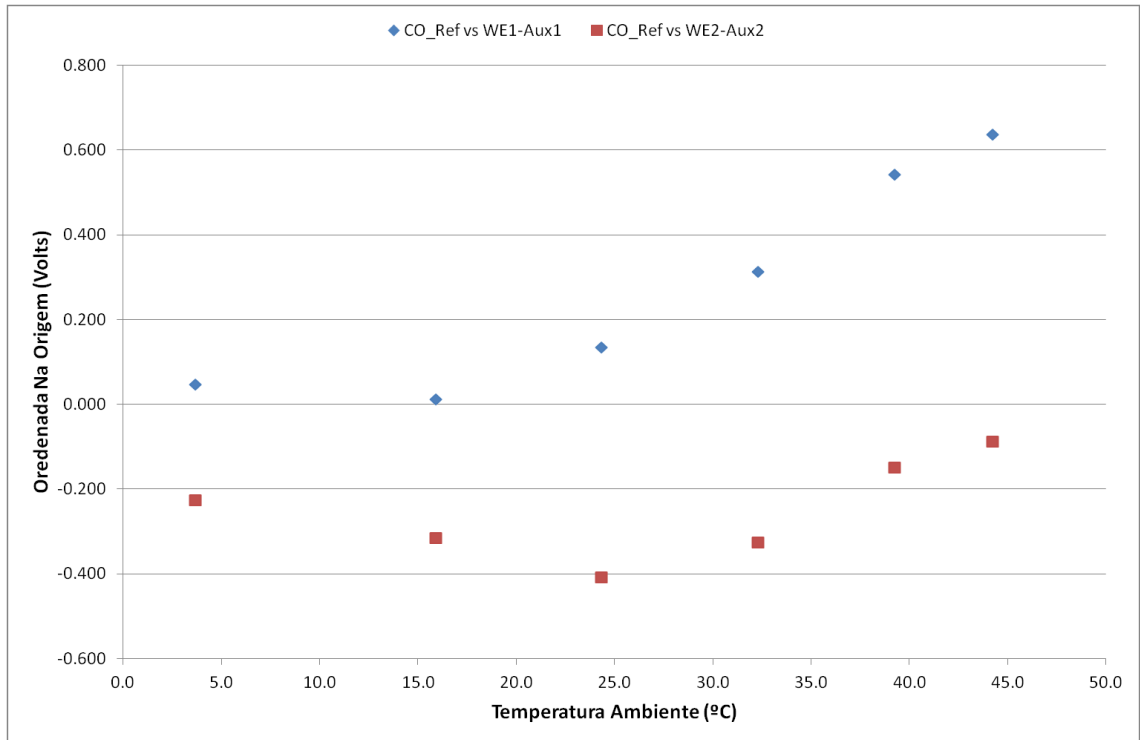


Figura 4.9 Representação gráfica do valor da ordenada na origem da reta de calibração dos dois sensores em função da temperatura.

Antes da análise dos dados obtidos para a ordenada na origem, é importante referir que a equação modelo do sensor, escrita no ponto 3.1.3, parte do pressuposto teórico que as correntes de zero em cada um dos elétrodos são iguais, e que por isso V_{WEzero} é igual a V_{AEzero} . Contudo, é conhecido que é esta corrente de zero (corrente basal que passa em cada um dos elétrodos na ausência de CO), pode variar com a temperatura da célula eletroquímica. Os valores de tensão relacionados com erro eletrónico da placa ISB dos dois canais referentes ao elétrodo de trabalho e de referência (V_{pcbWE} e V_{pcbAE}), mantêm-se constantes com a temperatura, face às características da placa cedidas pelo fabricante [48].

Assim, partindo da equação 3.5, a tensão elétrica relativa a cada um dos elétrodos pode ser escrito da seguinte forma:

$$V_{WE} = V_{[CO]} + V_{WEzero} + \delta V_{WEzero}(T) + V_{WEpcb} \quad 4.9$$

$$V_{AE} = V_{AEzero} + \delta V_{AEzero}(T) + V_{AEpcb} \quad 4.10$$

em que,

$\delta V_{WEzero}(T)$ – diferencial da tensão elétrica em volts, relativa ao sinal do elétrodo de trabalho na ausência de monóxido de carbono, em função da temperatura.

$\delta V_{AEzero}(T)$ – diferencial da tensão elétrica em volts, relativa ao sinal do elétrodo auxiliar na ausência de monóxido de carbono, em função da temperatura.

A partir da igualdade das tensões de zero dos dois elétrodos, chega-se à nova fórmula para a tensão elétrica em Volts, relativa ao sinal do eletrodo de trabalho referente à oxidação do CO na superfície do eletrodo:

$$V_{[CO]} = (V_{WE} - V_{AE}) + (V_{pcbAE} - V_{pcbWE}) + (\partial V_{AEzero}(T) - \partial V_{AEzero}(T)) , \quad 4.11$$

Visto que a sensibilidade também é função da temperatura e utilizando a equação 3.10, a nova equação do modelo que traduz a concentração do sensor em $\mu\text{mol.mol}^{-1}$ é:

$$[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE})}{S_{WE}(T)} + \frac{B + C}{S_{WE}(T)} , \quad 4.12$$

em que B é definido pela Equação 3.10 e,

$$C = \partial V_{AEzero-WEzero}(T) = \partial V_{AEzero}(T) - \partial V_{WEzero}(T) , \quad 4.13$$

Face aos valores de fábrica de V_{pcbWE} e V_{pcbAE} e aos valores calculados para S_{WE} e a ordenada na origem a cada temperatura, apresenta-se na Tabela 4.13, os valores de $\partial V_{WEzero-AEzero}$ obtidos para cada temperatura em cada um dos sensores.

Tabela 4.13 — Quadro resumo dos valores de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ obtido em cada uma das diferentes temperaturas do teste.

| Temp. (°C) | HR (%) | $\partial V1_{AEz-WEz}$ (V) | $\partial V2_{AEz-WEz}$ (V) |
|------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|
| 3,7 | 84 | -0,001 | 0,061 |
| 15,9 | 61 | 0,007 | 0,106 |
| 24,3 | 42 | -0,033 | 0,148 |
| 32,3 | 28 | -0,098 | 0,122 |
| 39,2 | 19 | -0,185 | 0,052 |
| 44,2 | 15 | -0,220 | 0,026 |

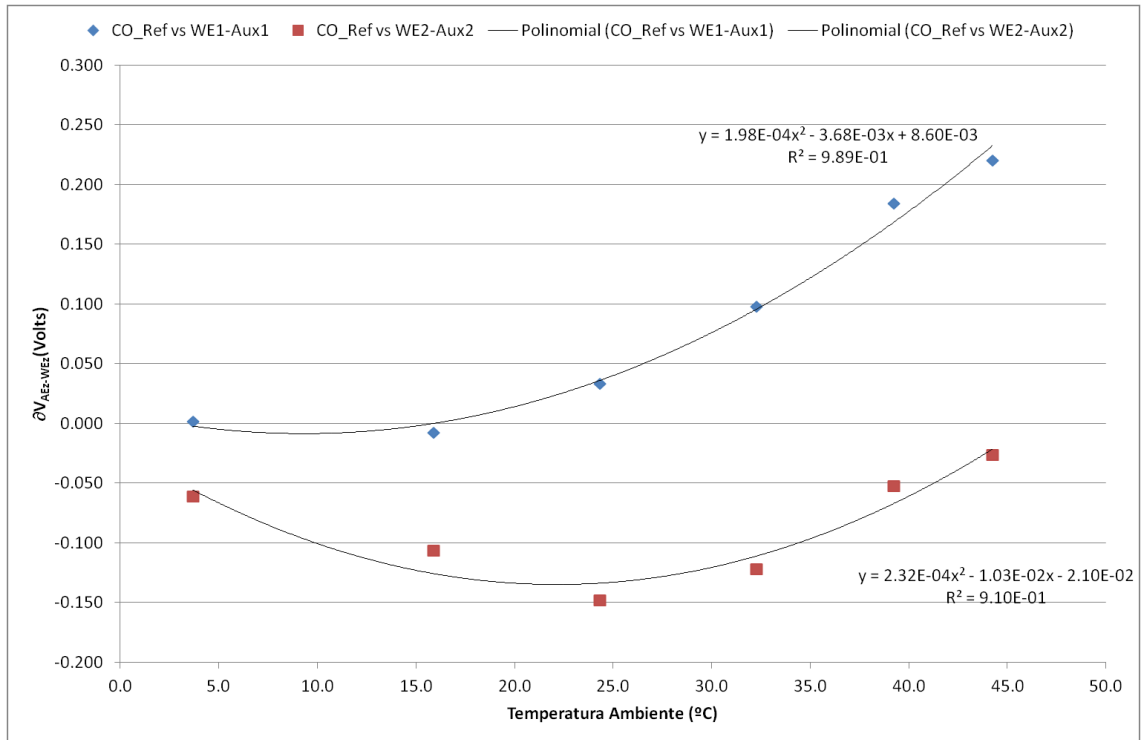


Figura 4.10 Representação gráfica do valor de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ de cada sensor e a curva de melhor ajuste para a gama de temperaturas dos ensaios

Contrariamente aos resultados obtidos para a sensibilidade, o efeito da temperatura na corrente de zero não foi similar nos dois sensores. O Sensor 1, evidenciou um comportamento previsível com os dados experimentais do fabricante, em que o efeito da temperatura na corrente de zero apenas é nítido a partir de uma determinada temperatura, neste caso entre os 16 e 25°C, caracterizado por um aumento da diferença entre a corrente de zero do elétrodo auxiliar e o elétrodo de trabalho.

No caso do Sensor 2, numa gama de temperaturas em que a diferença de correntes de zero nos dois elétrodos é em teoria semelhante, verificou-se uma diminuição na diferença entre a corrente do elétrodo auxiliar e o de trabalho. Se excluirmos os primeiros dois pontos do Sensor 2 (4 e 16°C), verifica-se que o Sensor 2 fica com um comportamento semelhante ao Sensor 1 e de acordo com a informação do fabricante.

Face aos resultados obtidos no estudo de interferência pela temperatura, a equação modelo para cada um dos sensores é:

$$Sensor1[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE}) + 0,011 + (1,98 \times 10^{-4} T^2 - 3,68 \times 10^{-3} T + 0,0086)}{-3,49 \times 10^{-5} T^2 + 4,09 \times 10^{-3} T + 0,252}, \quad 4.14$$

$$Sensor2[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE}) - 0,011 + (2,32 \times 10^{-4} T^2 - 1,03 \times 10^{-2} T - 0,0210)}{-4,84 \times 10^{-5} T^2 + 4,82 \times 10^{-3} T + 0,304}, \quad 4.15$$

Na Tabela 4.14 seguinte estão apresentadas as diferenças de valores entre o valor real gerado e o valor obtido pela aplicação da nova equação modelo para cada um dos sensores.

Tabela 4.14 — Quadro resumo dos valores reais de CO com os valores calculados a partir do modelo com a correção do efeito de temperatura obtido para cada um dos sensores e indicação do respetivo resíduo.

| Concentração de CO ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) | Temp. ($^{\circ}\text{C}$) | Sensor 1 [CO] ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) | Resíduos 1 ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) | Sensor 2 [CO] ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) | Resíduos 2 ($\mu\text{mol.mol}^{-1}$) |
|---|------------------------------|--|---|--|---|
| 0,00 (0% FE) | 3,7 | -0,01 | -0,01 | 0,02 | 0,02 |
| 5,48 (40% FE) | | 5,46 | -0,02 | 5,47 | -0,01 |
| 10,32 (80% FE) | | 10,32 | 0,00 | 10,31 | -0,02 |
| 0,00 (0% FE) | 15,9 | 0,03 | 0,03 | -0,04 | -0,04 |
| 5,48 (40% FE) | | 5,48 | 0,00 | 5,43 | -0,05 |
| 10,32 (80% FE) | | 10,35 | 0,03 | 10,37 | 0,04 |
| 0,00 (0% FE) | 24,3 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,06 |
| 5,48 (40% FE) | | 5,43 | -0,05 | 5,42 | -0,06 |
| 10,32 (80% FE) | | 10,33 | 0,00 | 10,29 | -0,04 |
| 0,00 (0% FE) | 32,3 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,06 |
| 5,48 (40% FE) | | 5,42 | -0,06 | 5,41 | -0,07 |
| 10,32 (80% FE) | | 10,37 | 0,05 | 10,37 | 0,04 |
| 0,00 (0% FE) | 39,2 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 |
| 5,48 (40% FE) | | 5,38 | -0,10 | 5,36 | -0,12 |
| 10,32 (80% FE) | | 10,37 | 0,05 | 10,39 | 0,06 |
| 0,00 (0% FE) | 44,2 | * | * | 0,01 | 0,01 |
| 5,48 (40% FE) | | 5,50 | 0,02 | 5,46 | -0,02 |
| 10,32 (80% FE) | | 10,33 | 0,01 | 10,30 | -0,02 |

* A tensão elétrica do eletrodo de trabalho foi a zero a esta temperatura do ensaio, impedindo a obtenção da leitura no valor de zero.

O valor absoluto do resíduo máximo observado para cada um dos sensores foi de 0,10 e 0,12 $\mu\text{mol.mol}^{-1}$, respetivamente para o Sensor 1 e 2. Assumindo uma distribuição retangular para esta fonte de incerteza, pode-se concluir que a incerteza padrão relativa ao efeito da temperatura do sensor é dada pela equação 4.16.

$$u(\text{Efeito } Temp) = \text{Resíduo}_{MÁX} / \sqrt{3} , \quad 4.16$$

Os valores da incerteza padrão relativa à correção do efeito da temperatura são de 0,058 e 0,064 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ respetivamente para o Sensor 1 e 2.

4.8.2 Histerese

A histerese do sensor de monóxido de carbono é a dependência que o sistema de medição tem, não só pela concentração num determinado momento, mas também pela concentração no momento anterior. Esta dependência da resposta do sensor aos valores lidos nos momentos anteriores é avaliada através da exposição do sensor a uma rampa de concentração de monóxido de carbono de zero ao valor mais elevado (0, 20, 40, 60, 80 e 95% FE), seguido de uma rampa decrescente, concluindo novamente pela mesma rampa crescente, tal como está apresentado na Tabela 4.15. Os valores de concentração são relativos a uma medição individual, quatro minutos após a alteração da concentração.

Tabela 4.15 — Quadro resumo dos valores medidos de CO nas diferentes concentrações nas duas rampas crescentes e na rampa decrescente.

| Notas | Temperatura Média 24,9°C e Humidade Relativa de 36% | | |
|----------------------|--|---|---|
| | Concentração de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Concentração de CO Sensor 1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Concentração de CO Sensor 2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
| 1ª Rampa Crescente | 0,00 (0% FE) | 0,11 | -0,05 |
| | 2,96 (20% FE) | 2,92 | 2,86 |
| | 5,48 (40% FE) | 5,40 | 5,44 |
| | 7,93 (60% FE) | 7,81 | 7,94 |
| | 10,32 (80% FE) | 10,17 | 10,38 |
| | 12,08 (95% FE) | 11,92 | 11,66 |
| 1ª Rampa Decrescente | 10,32 (80% FE) | 10,20 | 10,41 |
| | 7,93 (60% FE) | 7,83 | 7,97 |
| | 5,48 (40% FE) | 5,42 | 5,46 |
| | 2,96 (20% FE) | 2,95 | 2,89 |
| | 0,00 (0% FE) | 0,12 | -0,04 |
| 2ª Rampa Crescente | 2,96 (20% FE) | 2,90 | 2,84 |
| | 5,48 (40% FE) | 5,38 | 5,39 |
| | 7,93 (60% FE) | 7,78 | 7,89 |
| | 10,32 (80% FE) | 10,15 | 10,34 |
| | 12,08 (95% FE) | 11,90 | 11,63 |

Na tabela seguinte, são apresentadas para cada concentração as diferenças máximas entre os valores obtidos a crescer e a decrescer. Ficaram excluídos desta análise o valor de 0% e 95%, visto que, estes valores são alcançados sempre da mesma forma: o 0% a decrescer até 0 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, e o 95% a crescer até ao valor de 12,08 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 4.16 — Quadro resumo com os valores de Histerese obtidos nos dois sensores nas concentrações 20, 40, 60 e 80% de FE.

| Concentração de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Concentração de CO Sensor 1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | | | Concentração de CO Sensor 2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | | | Histerese Sensor 1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Histerese Sensor 2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|--|---|-------|-------|---|-------|-------|--|--|
| | Rampa | Asc1 | Desc1 | Asc2 | Asc1 | Desc1 | | |
| 2,96 (20% FE) | 2,92 | 2,95 | 2,90 | 2,86 | 2,89 | 2,84 | 0,05 | 0,05 |
| 5,48 (40% FE) | 5,40 | 5,42 | 5,38 | 5,44 | 5,46 | 5,39 | 0,04 | 0,07 |
| 7,93 (60% FE) | 7,81 | 7,83 | 7,78 | 7,94 | 7,97 | 7,89 | 0,04 | 0,08 |
| 10,32 (80% FE) | 10,17 | 10,20 | 10,15 | 10,38 | 10,41 | 10,34 | 0,05 | 0,07 |

O valor absoluto da Histerese máxima observado para cada um dos sensores foi de 0,05 e 0,08 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente. Assumindo uma distribuição retangular para esta fonte de incerteza, podemos concluir que a incerteza padrão relativa à histerese do sensor é de:

$$u(\text{Histerese}) = \text{Histerese}_{\text{MÁX}} / \sqrt{3}, \quad 4.17$$

Os valores da incerteza padrão relativa à histerese são de 0,029 e 0,046 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ respetivamente para o Sensor 1 e 2.

4.9 Cálculo da Incerteza Laboratorial

Na Tabela 4.17 estão resumidos os resultados obtidos nos diversos testes realizados aos dois sensores, através da apresentação das várias componentes de incerteza relacionadas com as diversas características de desempenho, sob a forma de incerteza padrão.

Com base nos resultados obtidos nos vários testes de determinação das características de desempenho, é calculada a incerteza combinada laboratorial, também apresentada na Tabela 4.17, através do cálculo da raiz quadrada do somatório dos quadrados de todas as incertezas padrão apresentadas na tabela anterior.

Como já tinha sido referenciado anteriormente, a incerteza padrão relativa à Deriva de Longo Termo assume-se como sendo a dominante em comparação com as restantes incertezas padrão.

Tabela 4.17 — Resumo dos valores de incerteza padrão obtidos nos diversos ensaios de determinação de características de desempenho dos dois sensores de CO.

| Características de Desempenho | Incerteza Padrão Sensor 1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Incerteza Padrão Sensor 2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) |
|--------------------------------------|---|---|
| Desvio de Linearidade | 0,023 | 0,017 |
| Repetibilidade | 0,026 | 0,037 |
| Deriva de Longo Termo Zero | 0,043 | 0,055 |
| Deriva de Longo Termo Span | 0,40 | 0,30 |
| Efeito de Temperatura | 0,058 | 0,064 |
| Histerese | 0,029 | 0,046 |
| Incerteza Combinada | 0,409 | 0,317 |
| Incerteza Expandida | 0,82 | 0,64 |
| Incerteza Expandida Relativa | 9,6% | 7,4% |

Face ao valor estimado para a incerteza expandida relativa laboratorial para cada um dos sensores, verifica-se que ficam abaixo dos 10%, relativamente ao valor limite, sendo mais baixa para o caso do Sensor 2, muito distantes do valor de 25% de incerteza expandida máxima prevista para medições indicativa. Estes valores obtidos estarão naturalmente subestimados, visto que não foram consideradas outras fontes de incerteza, que apesar de se terem entendido poder ser desprezáveis, contribuiriam por certo para o aumento do valor final.

5 CAPÍTULO V

Intercomparação com o método de referência

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas medições em paralelo com os dois sensores e o método de referência de monóxido de carbono. Antes dessa apresentação, é descrito o método de referência, bem como as características de desempenho do equipamento utilizado nas medições. Finalmente é realizada a avaliação dos resultados obtidos focalizando no objetivo de cálculo da estimativa da incerteza de medição associada à utilização do sensor de monóxido de carbono.

5.1 Método de Referência de Medição de Monóxido de Carbono

O método de referência para medição da concentração de monóxido de carbono no ar ambiente baseia-se na espectroscopia de infravermelho não dispersivo, e está documentado na norma europeia EN 14626:2012 – *Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy*. Segundo este método de medição em contínuo, o equipamento utiliza uma fonte de sucção para conduzir o ar ambiente para o detetor, onde é medida a atenuação de um feixe de radiação infravermelha quando a amostra gasosa de ar ambiente passa no sistema de deteção. O método é aplicável à mediação de CO até 100 mg.m^{-3} ($86 \text{ } \mu\text{mol.mol}^{-1}$)

Na Figura 5.1 está esquematizado o esquema de operação do analisador utilizado na intercomparação.

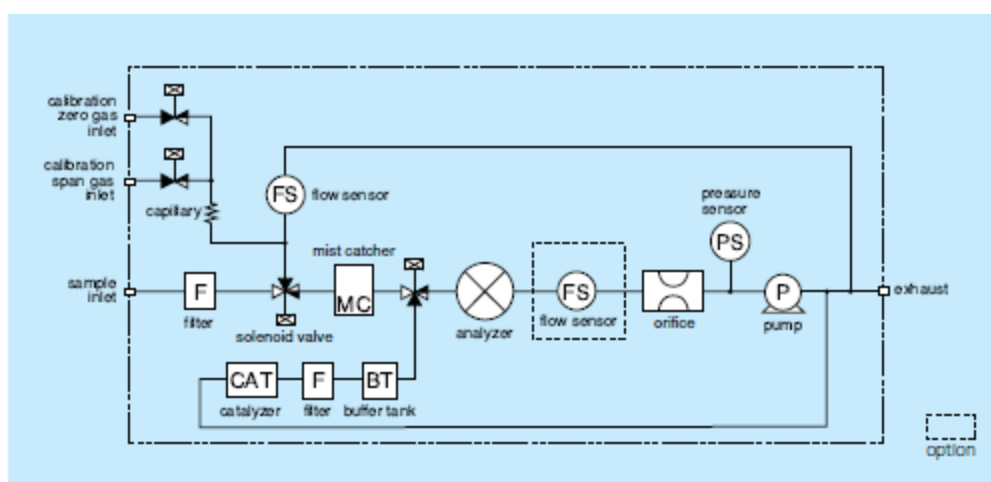


Figura 5.1 Esquema do analisador de monóxido de carbono Horiba APMA-370 [49]

O método tem um vasto conjunto de requisitos de características de desempenho com valores máximos que têm que ser cumpridos pelo analisador e que estão apresentados na Tabela 5.1, de acordo com a informação contida no documento de Aprovação Tipo do modelo segundo a EN 14626:2012, Certificado QAL1 TUV n.º 28754_02 de 29/04/2014 [50].

Tabela 5.1 — Quadro resumo com os valores máximos e do analisador para as características de desempenho exigidos

| Características de Performance | Critério da EN 14626:2012 | Modelo Horiba APMA-370 | Unidades |
|--|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Desvio padrão da repetibilidade do zero | 0,3 | 0,035 | μmol.mol ⁻¹ |
| Desvio padrão da repetibilidade a uma concentração ct (ao nível do valor limite horário) | 0,4 | 0,070 | μmol.mol ⁻¹ |
| Desvio da linearidade (maior resíduo da função de regressão linear em ct) | 4 | 0,8 | % |
| Desvio da linearidade (resíduo em zero) | 0,5 | 0,008 | μmol.mol ⁻¹ |
| Coefficiente de sensibilidade à pressão do gás de amostragem. | 0,7 | 0,009 | μmol.mol ⁻¹ |
| Coefficiente de sensibilidade à temperatura do gás de amostragem. | 0,3 | 0,005 | μmol.mol ⁻¹ |
| Coefficiente de sensibilidade à temperatura ambiente | 0,3 | 0,077 | μmol.mol ⁻¹ |
| Coefficiente de sensibilidade à tensão elétrica | 0,3 | -0,007 | μmol.mol ⁻¹ |
| H ₂ O, concentração 19 mmol.mol ⁻¹ Zero | 1 | 0,233 | μmol.mol ⁻¹ |
| H ₂ O, concentração 19 mmol.mol ⁻¹ Span | 1 | -0,009 | μmol.mol ⁻¹ |
| CO ₂ concentração 500 μmol.mol ⁻¹ Zero | 0,5 | 0,017 | μmol.mol ⁻¹ |
| CO ₂ concentração 500 μmol.mol ⁻¹ Span | 0,5 | -0,164 | μmol.mol ⁻¹ |
| NO concentração 1000 nmol.mol ⁻¹ Zero | 0,5 | -0,026 | μmol.mol ⁻¹ |
| NO concentração 1000 nmol.mol ⁻¹ Span | 0,5 | -0,353 | μmol.mol ⁻¹ |
| N ₂ O concentração 50 μmol.mol ⁻¹ Zero | 0,5 | 0,009 | μmol.mol ⁻¹ |
| N ₂ O concentração 50 μmol.mol ⁻¹ Span | 0,5 | -0,164 | μmol.mol ⁻¹ |
| Erro de média | 7 | 1,25 | % |
| Desvio padrão da reprodutibilidade em condições de campo | 5 | 3,42 | % |
| Deriva a longo termo de zero | 0,5 | -0,172 | μmol.mol ⁻¹ |
| Deriva a longo termo do nível de span | 5 | -1,75 | % |
| Deriva a curto termo de zero | 0,1 | 0,043 | μmol.mol ⁻¹ |
| Deriva a curto termo de span | 0,6 | 0,06 | μmol.mol ⁻¹ |
| Tempo de resposta (ascendente) | 180 | 57 | s |
| Tempo de resposta (descendente) | 180 | 55 | s |
| Diferença entre o tempo de subida e o tempo de descida | 10 | 2 | s |
| Diferença entre a entrada de amostragem e a entrada de calibração | 1 | 0 | % |

Com base nos resultados obtidos nos testes de aprovação do analisador, foi estimada pela entidade certificadora (TUV) uma incerteza expandida relativa de 9,6% para os resultados do analisador utilizado nos testes de intercomparação[50].

5.2 Ensaio de Intercomparação de Campo

O objetivo da intercomparação foi obter dados em paralelo provenientes dos dois princípios de medição diferentes (método de referência e sensor eletroquímico) de forma a poder calcular a incerteza de medição do método de medição pelo sensor. Para alcançar este objetivo, foi definida uma metodologia de intercomparação baseada nos procedimentos definidos no documento elaborado por um grupo de trabalho da Comissão Europeia para a demonstração da equivalência de métodos de monitorização de ar ambiente: *Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods* [51]. Para além dos testes laboratoriais, este Guia (referenciado desta forma daqui em diante neste relatório) define a realização de uma campanha de medições mínima de três meses, de forma a ter dados suficientes para servir de base à estimativa da incerteza do método alternativo.

Como o tempo de resposta do analisador segundo o método de referência é também inferior a 1 minuto, manteve-se este o período de integração das medições em paralelo, relativo a uma medição individual. Tal como foi referido anteriormente, a utilização destes sensores visa medições que vão para além do simples objetivo de apenas comparar os valores obtidos com o valor limite. É objetivo a utilização deste sensor na caracterização de ambientes com rápida variação temporal das concentrações. Visto que a gama de medição em avaliação para o sensor pode ir até $12 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, é igualmente importante que as medições ocorram num ambiente que permita a observação de concentrações elevadas até ao valor máximo da gama em avaliação.

As concentrações de monóxido de carbono atingem no período de verão os valores mínimos anuais [4], com valores horários abaixo de $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,86 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$), devido à redução de fontes emissoras e ao aumento da altura da camada de mistura da atmosfera neste período do ano. Desta forma, e uma vez que as medições da intercomparação foram iniciadas em meados de agosto, as concentrações de CO no ar ambiente não permitiram a realização de uma comparação válida em toda a gama de concentrações.

De seguida são apresentados os resultados das três campanhas de intercomparação que foram realizadas, e que foram acontecendo no sentido de encontrar um local que permitisse o registo de concentrações elevadas de CO. Face aos valores baixos observados em Viseu, reuniram-se esforços para medir no interior de uma estação de camionagem. Contudo, o decréscimo das emissões dos motores dos veículos de transportes de passageiros mais recentes tem sido tão acentuada nos últimos anos, que os valores de concentração foram igualmente baixos. Finalmente, a última campanha realizada no interior de um parque de estacionamento permitiu a obtenção de valores de concentração na gama desejada. Contrariamente ao inicialmente previsto, a campanha de intercomparação que permitiu o posterior tratamento dos dados visando a estimativa da incerteza expandida do sensor eletroquímico, apenas decorreu durante duas semanas.

No início de cada uma das campanhas o método de referência foi sempre calibrado e ajustado. Os dois sensores foram sempre utilizados com a equação modelo obtida na secção 4.8.1.

5.2.1 Viseu – agosto 2015

As medições efetuadas em Viseu realizaram-se na Avenida 25 de abril, uma das artérias principais da cidade de Viseu, com os sensores e a toma posicionados a 2 metros da altura do solo junto a um prédio. As medições foram realizadas entre os dias 17 e 26 de agosto.

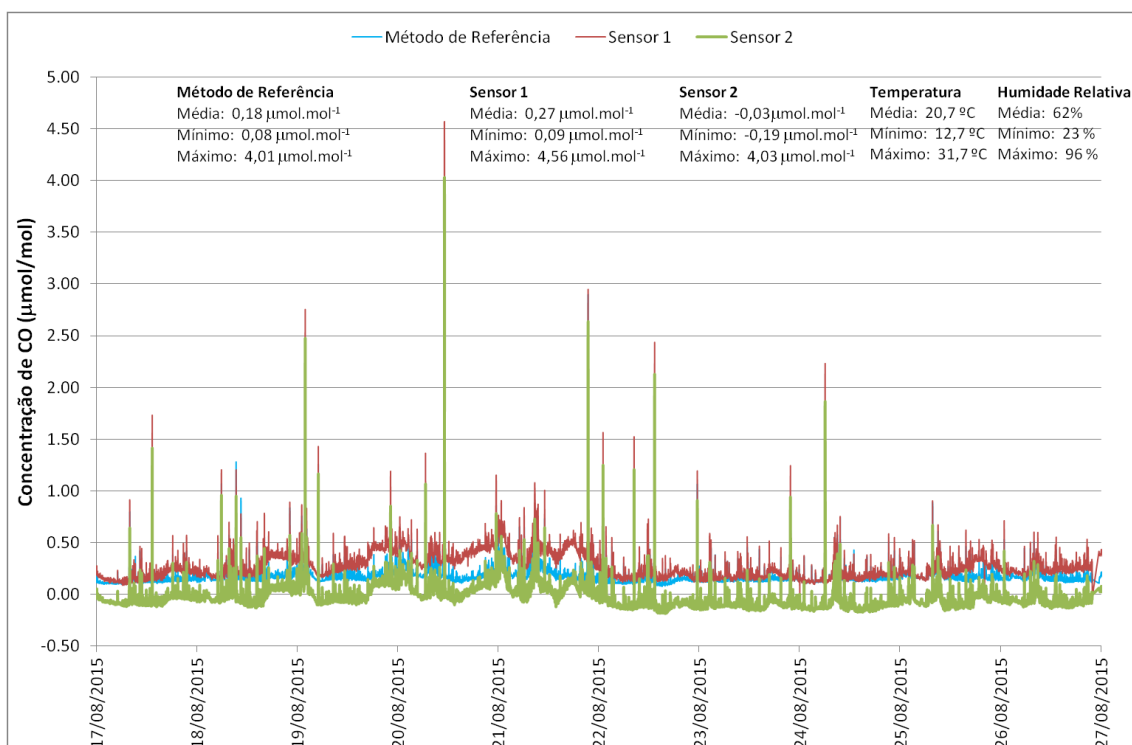


Figura 5.2 Gráfico da variação das concentrações de CO em Viseu de 17 a 26 de agosto medidas pelo método de referência e pelos dois sensores em avaliação

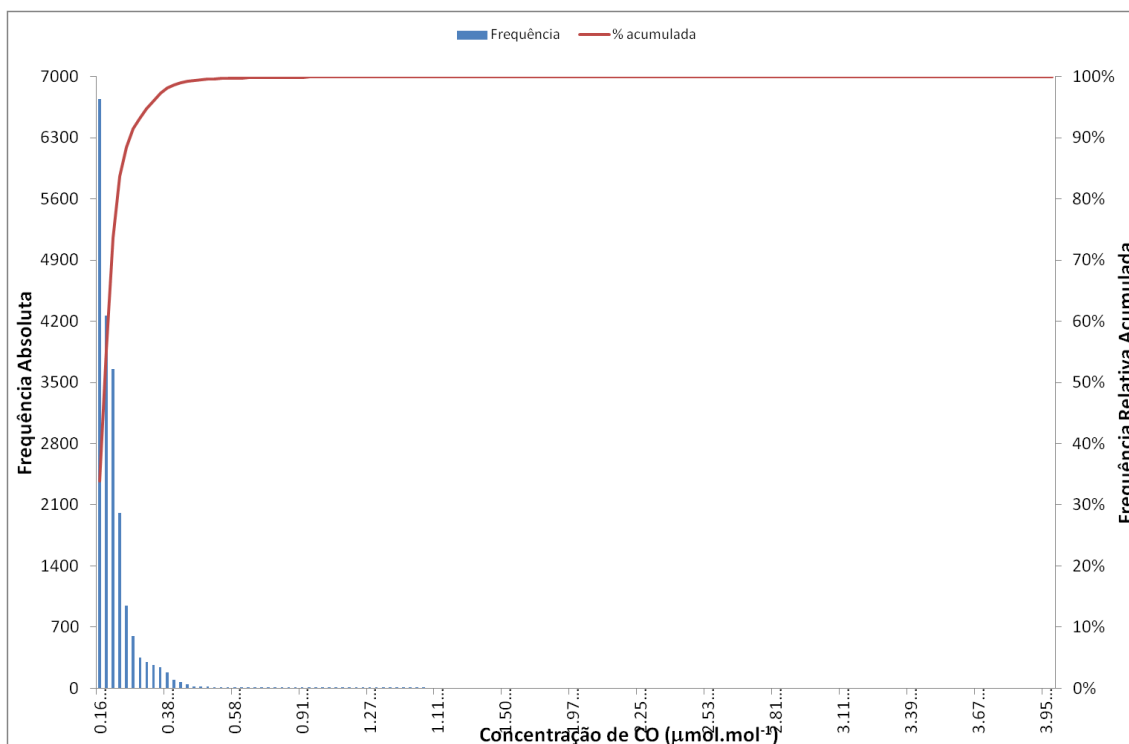


Figura 5.3 Histograma das concentrações atmosféricas de CO obtidas pelo método de referência na campanha de medições em Viseu de 17 a 26 de agosto.

Os valores obtidos neste período de medições foram muito baixos, com mais de 99% dos resultados a serem inferiores a $0,5 \mu\text{mol.mol}^{-1}$, não permitindo assim a utilização destes dados para uma comparação efetiva dos resultados dos sensores com o método de referência.

5.2.2 Central de Camionagem – setembro 2015

As medições foram realizadas no interior de uma central de camionagem de serviço de transporte de passageiros, com os sensores e a toma a posicionados num varandim da central, a cerca de 6 metros da altura do cais de embarque (Figura 5.4). As medições foram realizadas entre os dias 11 e 27 de setembro.



Figura 5.4 Fotografia do equipamento com os sensores durante as medições na Estação de Camionagem de 11 a 27 de setembro.

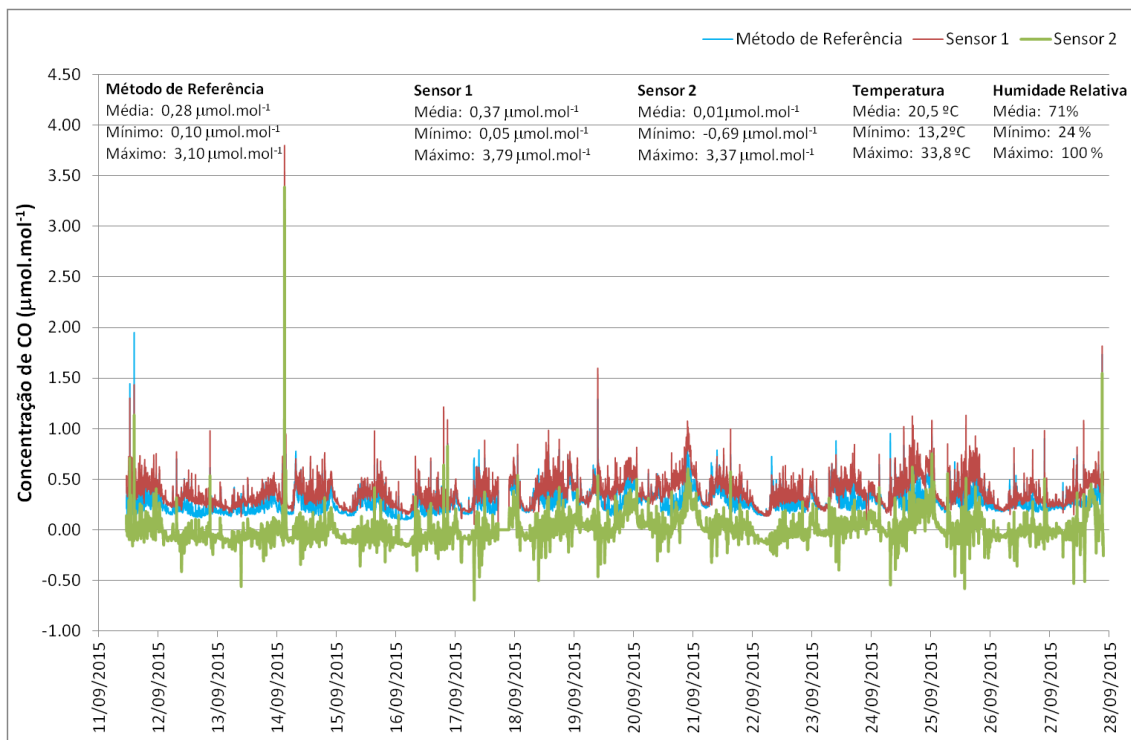


Figura 5.5 Gráfico da variação das concentrações de CO numa Estação de Camionagem de 11 a 27 de setembro medidas pelo método de referência e pelos dois sensores em avaliação

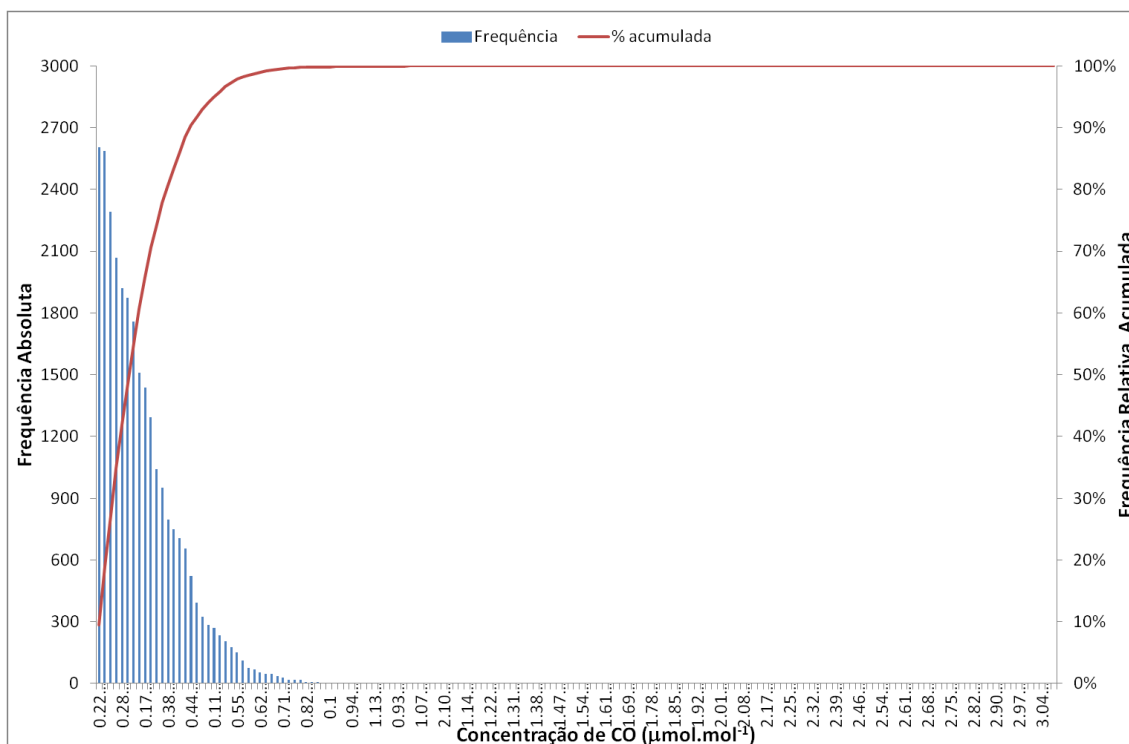


Figura 5.6 Gráfico do histograma das concentrações atmosféricas de CO obtidas pelo método de referência na campanha de medições numa Estação de Camionagem de 11 a 27 de setembro.

Os valores obtidos neste período, apesar de terem sido ligeiramente superiores aos obtidos na campanha de agosto, evidenciam também uma percentagem muito elevada de valores baixos. Neste caso, os 99% de resultados inferiores a $0,7 \mu\text{mol.mol}^{-1}$, não permitiram mais uma vez a utilização destes dados para uma comparação efetiva dos resultados dos sensores com o método de referência.

Contudo, relativamente aos dados obtidos na campanha de agosto, verifica-se que Sensor 2 apresentou ruído, com picos negativos, de uma forma que não tinha sido observado nas medições de agosto. Uma análise mais aprofundada permitiu verificar que a origem destes dados anormais está associada a uma diminuição mais abrupta da tensão do elétrodo de trabalho, mantendo-se os valores no elétrodo auxiliares constantes. No entanto, não se conseguiu determinar a razão para esta ocorrência, sem paralelo nas outras duas campanhas. Uma das possibilidades é um fio elétrico conectado de forma deficiente e que poderia provocar situações de transitórias de falhas de ligação.

5.2.3 Parque de Estacionamento – outubro 2015

As medições foram realizadas no interior de um parque de estacionamento subterrâneo, dentro de uma área técnica que tinha gradeamento para a zona de parque (Figura 5.7). Esse facto fazia com que, apesar dos equipamentos estarem expostos às emissões dos automóveis do parque, era de uma forma indireta, não estando por isso exposto a bruscas variações de concentrações em resultado da maior ou menor proximidade do escape dum automóvel em funcionamento. As medições foram realizadas entre os dias 8 e 22 de outubro.

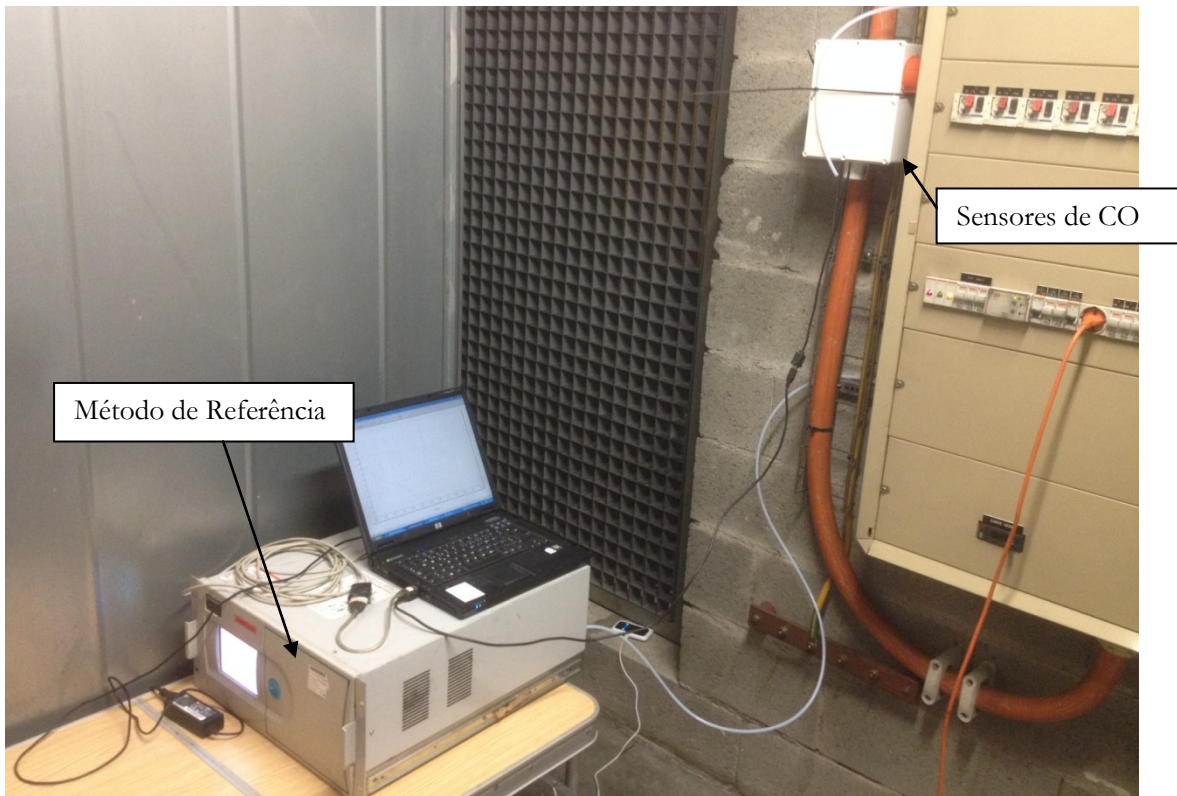


Figura 5.7 Fotografia do equipamento com os sensores durante as medições no Parque de Estacionamento de 8 a 22 de outubro.

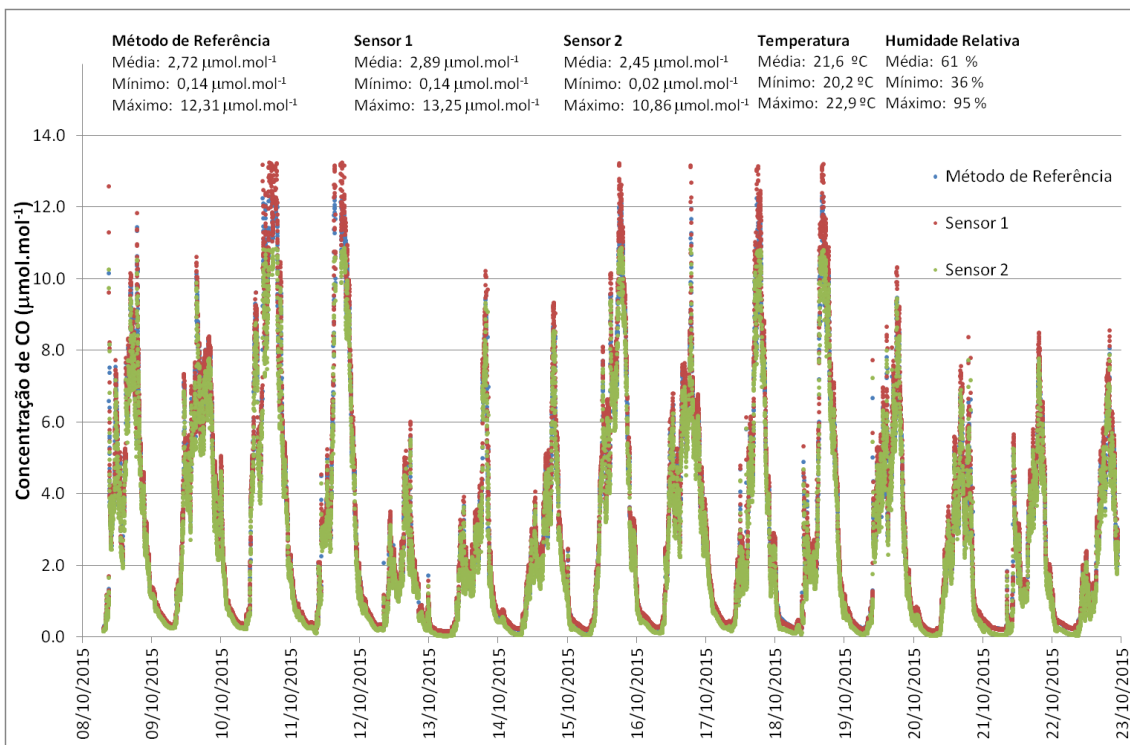


Figura 5.8 Gráfico da variação das concentrações de CO num parque de estacionamento subterrâneo de 8 a 22 de outubro medidas pelo método de referência e pelos dois sensores em avaliação

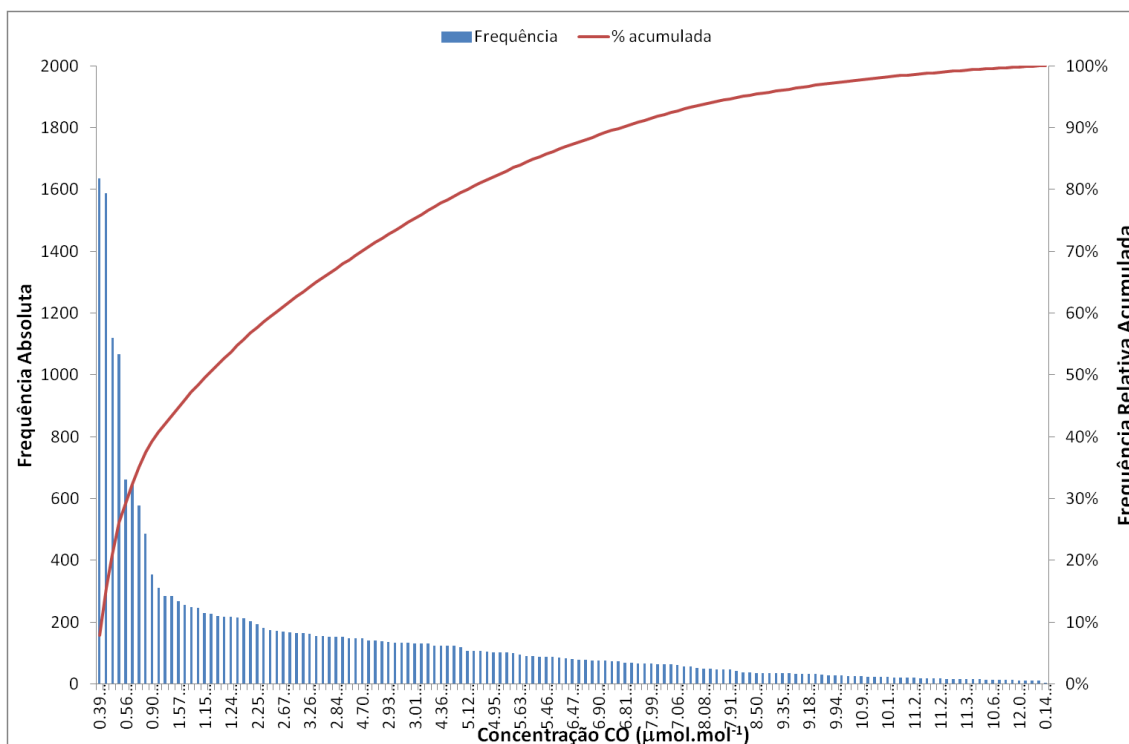


Figura 5.9 Gráfico do histograma das concentrações atmosféricas de CO obtidas pelo método de referência na campanha de medições num parque de estacionamento subterrâneo de 8 a 22 de outubro.

A realização da campanha de medições durante duas semanas no parque de estacionamento subterrâneo permitiu a obtenção de valores de concentração em toda a gama em que se pretendia avaliar a resposta dos dois sensores. Apenas cerca de 35% dos dados foram inferiores a $1 \mu\text{mol.mol}^{-1}$, disponibilizando um conjunto de dados que permite a aplicação da metodologia de cálculo da incerteza de medição dos sensores definida no Guia.

5.3 Avaliação Estatística dos Resultados

De acordo com o Guia, a demonstração de equivalência de um método é obtida quando, após comparação com o método de referência, os valores medidos cumprem os objetivos de qualidade definidos para as medições fixas no âmbito da Diretiva Europeia 2008/50/EC. No caso específico do CO, resultados com incerteza expandida inferior a 15%, quando estes apresentam valores na zona do valor limite de 10 mg.m^{-3} .

Apesar de não ser objetivo deste trabalho a demonstração da equivalência, a utilização da metodologia anteriormente citada permite o cálculo da estimativa da incerteza da medição pelo sensor e avaliar se esta é inferior aos 25%, necessária para que, segundo a Diretiva Europeia 2008/50/EC, as medições utilizando o sensor possam ser utilizadas como medições indicativas segundo os critérios estabelecidos pela diretiva.

Contudo, a aplicação da metodologia de cálculo não cumpriu os seguintes pré-requisitos definidos no Guia:

- O período de intercomparação não durou os 3 meses previstos pela metodologia, tendo apenas decorrido durante 2 semanas.
- O período de integração dos valores em intercomparação não foi de base horária, mas sim de minuto, tal como definido anteriormente face aos objetivos estabelecidos para as medições com os sensores. Assim, apesar da intercomparação não ter tido os 90 dias de duração, ou seja 2160 pares de dados horários, as duas semanas de medição, permitiram a obtenção de 21093 pares de dados de minuto, com dez vezes mais dados horários que os obtidos num período de 3 meses.
- Como foi explicado anteriormente, de forma a poder fazer a intercomparação em ambiente que permitisse medir em toda a zona da gama de medição do sensor, as medições tiveram que ser feitas em ambiente confinado, o que fez com que não tivessem sido sujeitas a condições de variação da velocidade do ar e sem grandes oscilações de temperatura do ar, com os valores a variarem de 20,2 a 22,9°C.
- Cerca de 20% dos dados obtidos deveriam apresentar valores maiores ou iguais ao limite superior de avaliação de CO de 6,01 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, quando apenas 15% dos valores medidos pelo método de referência ficaram acima desse valor.

5.3.1 Tratamento dos Dados

Numa primeira fase foram eliminados da intercomparação os pares cujos dados de tensão do eletrodo de trabalho ultrapassasse o limite máximo de aquisição da tensão elétrica da placa de aquisição de 5 Volts: 262 valores do Sensor 1 (1,2%) e 455 valores do Sensor 2 (2,2%).

Foram ainda removidos os pares de dados cuja concentração obtida pelo método de referência tivesse ultrapassado a gama de medição pré-definida de 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$: 338 valores (1,6%).

O segundo passo no tratamento dos resultados foi a identificação dos pares de dados considerados como *outliers*. Para tal, e utilizando as indicações do guia, foi utilizado o teste de Grubb's [52]. Em vez de um nível de significância de 99% requerido no guia, optou-se por 99,99% visto que a quantidade de dados era muito grande. Foram realizadas três pesquisas de *outliers* relativamente aos dados de minuto entre Sensor 1 *versus* Sensor 2, Sensor 1 *versus* Referência e Sensor 2 *versus* Referência. Considerou-se que o período de medição era excluído, se em qualquer uma das três avaliações houvesse indicação de *outliers*.

Na Figura 5.10 estão apresentados os gráficos de correlação de dados obtidos para os três pares de dados possíveis, antes e depois da pesquisa de *outliers*. Para esta pesquisa, utilizaram-se os valores dos dois sensores sem correção do efeito da temperatura.

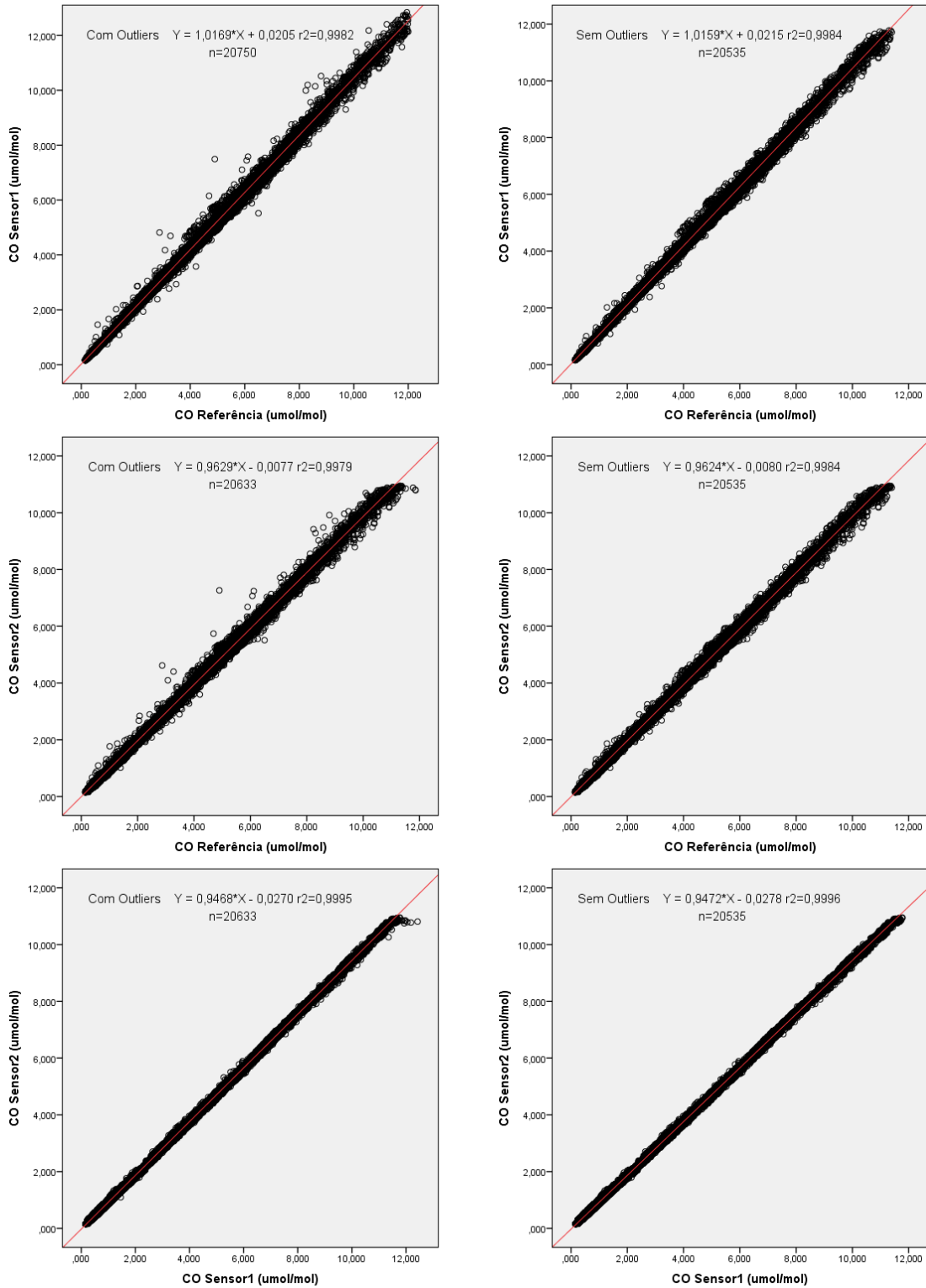


Figura 5.10 - Gráfico com as curvas de correlação antes e depois da remoção dos pares de dados considerados *outliers* entre o método de referência e o sensor 1, o método de referência e o sensor 2, e entre o sensor 1 e o sensor 2.

Os resultados apresentados permitem retirar a seguinte informação:

- Apesar da pesquisa de *outliers* ter removido os pares de valores visivelmente mais afastados da curva de melhor regressão linear, a eliminação destes não melhorou significativamente o coeficiente de correlação, não alterando também os coeficientes das retas de regressão.
- A resposta dos dois sensores é altamente linear com os valores de concentração lidos pelo método de referência. Ambos os sensores apresentaram um r^2 de 0,9984 com o método de referência. A correlação das concentrações de CO obtidos pelos dois sensores apresentou um valor de correlação superior, com r^2 de 0,9996.
- Os coeficientes das retas de regressão obtidos para os dois sensores *versus* método de referência, registaram valores muito próximos da unidade para o declive e de zero para a ordenada na origem.
- Verifica-se de forma clara que os resíduos da aplicação da reta de regressão face aos valores experimentais são constantes em toda a gama de medição.

Na Tabela 5.2 são comparados os coeficientes das retas de regressão aplicadas às respostas do sensor através da utilização do modelo saído da pré-calibração (secção 4.4) com os coeficientes das retas derivadas da aplicação da equação modelo da resposta dos sensores com correção do efeito da temperatura saída da secção 4.8.1, e de uma correção alternativa para o sensor 2. Os resultados da utilização da equação modelo com correção do efeito da temperatura não melhoraram a correlação com o método de referência, visto que a correlação já era muito elevada. Acresce o facto de a temperatura ambiente não ter variado significativamente, entre 20,2°C e 22,9°C, e por isso, a veracidade dos resultados não ter dependido da correção dos valores da sensibilidade e corrente de zero devido a flutuações significativas na variação da temperatura ambiente.

Tabela 5.2 — Quadro resumo com os valores dos coeficientes das retas de regressão linear da resposta dos sensores com e sem correção do efeito da temperatura *versus* método de referência.

| Coeficientes da reta de regressão linear | Sensor 1 vs Referência | | Sensor 2 vs Referência | | | Sensor 2 vs Sensor1 | |
|--|------------------------|-------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| | S/cor Temp. | C/cor Temp. | S/cor Temp. | C/cor Temp ₁ . | C/cor Temp ₂ | S/cor Temp | C/cor Temp ₂ |
| Declive | 1,0159 | 1,0445 | 0,9624 | 0,9679 | 0,9690 | 0,9472 | 0,9275 |
| Ordenada na origem | 0,0215 | 0,0037 | -0,0080 | -0,1341 | 0,0100 | -0,0278 | 0,0072 |
| r^2 | 0,9984 | 0,9983 | 0,9984 | 0,9984 | 0,9984 | 0,9996 | 0,9996 |

Relativamente aos coeficientes da reta de regressão, os valores obtidos mantiveram-se sem variações significativas. Relativamente ao declive da reta, verifica-se que em média a introdução da correção da temperatura no Sensor 2 não alterou o valor, enquanto para o Sensor 1 verificou-se um ligeiro aumento do declive. A correção do efeito da temperatura, fez também com que os valores obtidos pelos dois sensores se tivessem distanciado em termos médios, passando de um declive de 0,95 para 0,93.

Relativamente à ordenada na origem, o valor obtido de -0,134 para o Sensor 2 com correção da temperatura, ficou um pouco distante do valor inicial sem correção (-0,008). Tal como foi referido na secção 4.8.1, o Sensor 2 apresentou uma curva de melhor ajuste dos valores experimentais de

$\partial V_{AEzero-WEzero}$ em função da temperatura com uma configuração diferente do esperado em função da informação do fabricante e da resposta obtida para o sensor 1 (ver Figura 4.10). Os valores obtidos nesta intercomparação vieram demonstrar que os resultados experimentais obtidos para o Sensor 2 não terão sido os mais corretos, sugerindo que a equação encontrada não traduz a variação da corrente de zero em função da temperatura. Partindo da curva de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ obtida no Sensor 1, foi definida uma nova equação de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ em função da temperatura para o Sensor 2, acrescido de um fator aditivo que fizesse com que o valor da ordenada na origem para o Sensor 2 alcançasse valores próximos de zero nos 15 dias da intercomparação. Na Figura 5.11 estão representadas as duas curvas finais de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ para cada sensor definidas pelos testes laboratoriais (Sensor 1) e pelos resultados da intercomparação (Sensor 2). A última coluna da Tabela 5.2 evidencia a melhoria dos resultados obtidos pelo Sensor 2, com esta nova proposta de fórmula de correção $\partial V_{AEzero-WEzero}$ para correção do efeito da temperatura na corrente de zero (Temp₂).

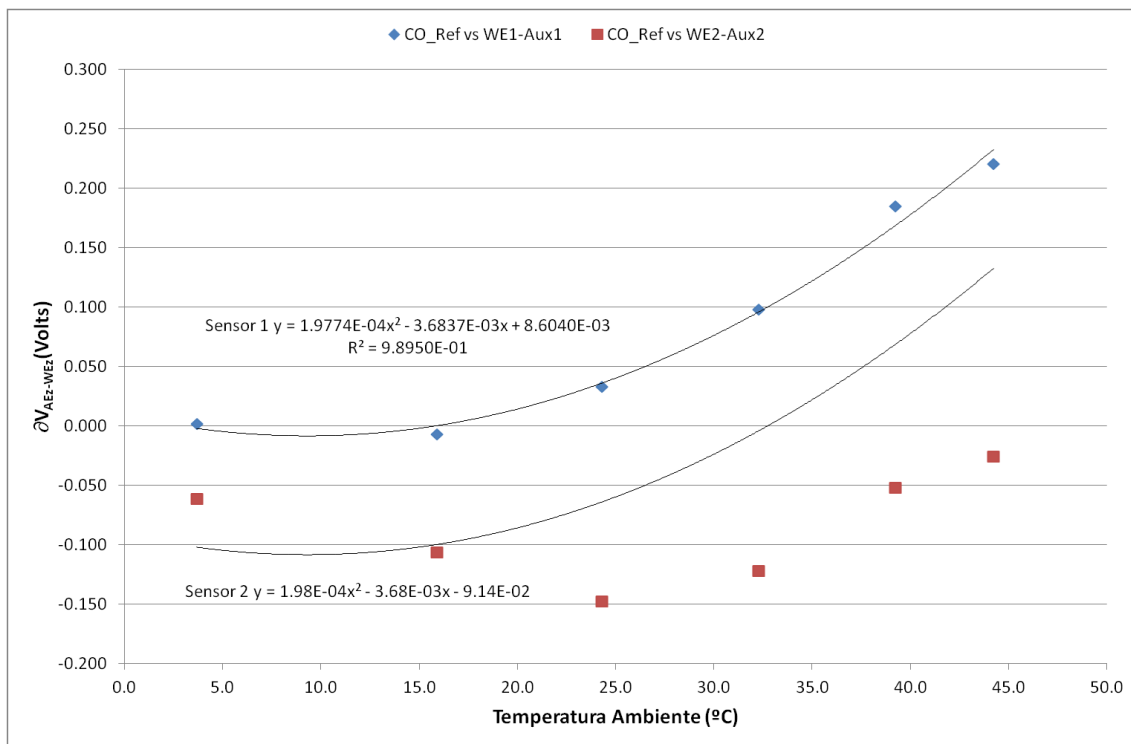


Figura 5.11 Representação gráfica do valor de $\partial V_{AEzero-WEzero}$ de cada sensor, curva de melhor ajuste para o sensor 1 e a curva encontrada para o sensor 2 com base nos resultados da intercomparação.

Na Tabela 5.3 estão apresentados os resultados finais de concentração de CO obtidos durante os quinze dias de intercomparação para o método de referência e para os dois sensores, aplicando as equações modelo de correção do efeito de temperatura: Sensor 1 – Equação 4.10 e Sensor 2 – Equação 5.1.

$$Sensor2[CO] = \frac{(V_{WE} - V_{AE}) - 0.011 + (1,98 \times 10^{-4} T^2 - 3,68 \times 10^{-3} T - 0,0914)}{-4,84 \times 10^{-5} T^2 + 4,82 \times 10^{-3} T + 0,304}, \quad 5.1$$

Tabela 5.3 — Quadro resumo com os valores médios, mínimos e máximos obtidos na intercomparação de quinze dias pelo método de referência, sensor 1 e sensor 2.

| Parâmetros Estatísticos | Concentração de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) | | |
|-------------------------|--|----------|----------|
| | Método Referência | Sensor 1 | Sensor 2 |
| Média | 2,65 | 2,77 | 2,58 |
| Mínimo | 0,14 | 0,14 | 0,16 |
| Máximo | 11,69 | 12,06 | 11,01 |

5.3.2 Incerteza entre Sensores de CO

O gráfico apresentado na Figura 5.10 evidencia a estreita correlação entre os resultados obtidos pelos dois sensores de monóxido de carbono (sem *outliers*), com um valor de r^2 de 0,9996, refletindo a forma muito reprodutível de funcionamento deste sensor.

Segundo o Guia, a incerteza relativa entre os dois sensores é calculada pela subtração das concentrações de minuto obtidas em paralelo por cada sensor, segundo a seguinte fórmula:

$$u^2(\text{entre} - \text{sensores}) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n\bar{y}^2}, \quad 5.2$$

em que,

$y_{i,1}$ e $y_{i,2}$ são os resultados das medições paralelas de minuto no período i

n – número de resultados de medições de minuto

\bar{y} – valor médio de todas as medições obtidas pelos dois sensores.

A aplicação da Fórmula 5.2 aos dados obtidos pelos dois sensores deu um valor de incerteza padrão de 7,5%.

O Guia apresenta o valor de 5% como valor máximo para a incerteza padrão relativa à variabilidade entre métodos candidatos. Contudo, este valor é relativo a métodos candidatos para utilização em estações fixas com um objetivo de qualidade de dados de 15% para a incerteza expandida. Assim, para um método baseado no princípio eletroquímico, os valores obtidos são satisfatórios. É contudo importante salientar que essa incerteza padrão de 7,5% é maioritariamente consequência de um desvio na sensibilidade entre os dois sensores, como se tinha visto anteriormente na Tabela 5.2.

5.3.3 Incerteza de campo do Sensor de CO

A estimativa da incerteza da medição dos sensores em condições de campo é calculada a partir da comparação dos resultados obtidos para cada um dos sensores com o método de referência, partindo da premissa que a relação entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos (sensor *versus* referência) pode ser descrita por uma relação linear, tal como ficou demonstrado na Figura 5.10. Contudo, em vez da regressão linear, o Guia define a metodologia de regressão ortogonal, visto que permite um tratamento simétrico de ambas as variáveis [52].

A incerteza associada ao desvio de comparabilidade da medição com o sensor com o método de referência é função da concentração de referência. A dependência da incerteza combinada do método candidato (sensor) u_{MC} é dada pela seguinte equação:

$$u_{MC}^2(y_i) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2, \quad 5.3$$

$$u(x_i) = \frac{u(\text{entre - método - referencia})}{\sqrt{2}}, \quad 5.4$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2, \quad 5.5$$

em que,

RSS – soma do quadrado dos resíduos resultantes da regressão ortogonal, quando os resíduos são constantes em toda a gama de medição.

n – número de resultados de medições de minuto

a – ordenada na origem resultante da regressão ortogonal

b - declive resultante da regressão ortogonal

$u(x_i)$ - incerteza aleatória do método de referência

$u(\text{entre - referencia})$ - incerteza entre o método de referência obtida nos ensaios de campo dos testes de aprovação com dois equipamentos de referência.

Para efeitos de cálculo neste trabalho, vai-se considerar para $u(\text{entre-método-referência})$ o valor de 3,42% obtido nos ensaios de Aprovação Tipo do analisador de referência utilizado neste trabalho, reportados no respetivo certificado de aprovação do modelo de analisador (Tabela 5.1).

Na Tabela 5.4 estão apresentados os resultados dos vários parâmetros estatísticos obtidos na comparação com o método de referência e que permitem calcular a incerteza de campo das medições com cada um dos sensores.

Tabela 5.4 — Resumo dos parâmetros estatísticos obtidos na comparação dos dois sensores com o método de referência.

| Parâmetros Estatísticos | Símbolos | Sensor 1 | Sensor 2 |
|--|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Número de pares | n | 20535 | 20535 |
| Ordenada na Origem da reta de regressão ortogonal | a | 0,0013 | 0,0080 |
| Declive da reta de regressão ortogonal | b | 1,0454 | 0,9698 |
| Incerteza padrão aleatória do método de referência | $u(x_i)$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$], com x_i em $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\frac{0,0342 \times x_i}{\sqrt{2}}$ | $\frac{0,0342 \times x_i}{\sqrt{2}}$ |

Utilizando as Equações 5.3 a 5.5 e os dados apresentados na Tabela 5.4, obtém-se as seguintes equações para a incerteza expandida relativa $W_{MC}(y_i)$ para cada um dos sensores:

$$W_{Sensor_1}(y_i) = 2,04 \times \frac{\sqrt{1,48 \times 10^{-3} \times x_i^2 + 1,19 \times 10^{-4} \times x_i + 1,30 \times 10^{-2}}}{1,0454 \times x_i + 0,0013}, \quad 5.6$$

$$W_{Sensor_2}(y_i) = 2,04 \times \frac{\sqrt{3,27 \times 10^{-4} \times x_i^2 - 4,83 \times 10^{-4} \times x_i + 1,10 \times 10^{-2}}}{0,9698 \times x_i + 0,0080}, \quad 5.7$$

5.3.4 Critérios de Avaliação

Os resultados obtidos nos testes laboratoriais no Capítulo 4 e os testes de campo no Capítulo 5 permitiram obter uma estimativa da incerteza expandida laboratorial e de campo relativas à utilização do sensor de monóxido de carbono para medições de 1 minuto. Os dois valores de incerteza expandida obtidos são avaliados face aos objetivos de qualidade para os dados de acordo com as seguintes condições definidas no Guia:

- A incerteza expandida laboratorial tem que ser inferior à incerteza máxima de 25% para as medições indicativas de CO;
- A incerteza expandida de campo tem que ser menor ou igual à incerteza máxima de 25% para as medições indicativas de CO;
- A incerteza expandida de campo tem que ser menor ou igual à incerteza expandida laboratorial.

Segundo o Guia, caso sejam cumpridas apenas as duas primeiras condições, o método candidato é condicionalmente aceite, devendo ser feita uma nova reavaliação das incertezas relativas aos ensaios laboratoriais.

Na Figura 5.12 são representadas as curvas de incerteza expandida relativa experimental em função da concentração de monóxido de carbono, traduzindo as Equações 5.6 e 5.7.

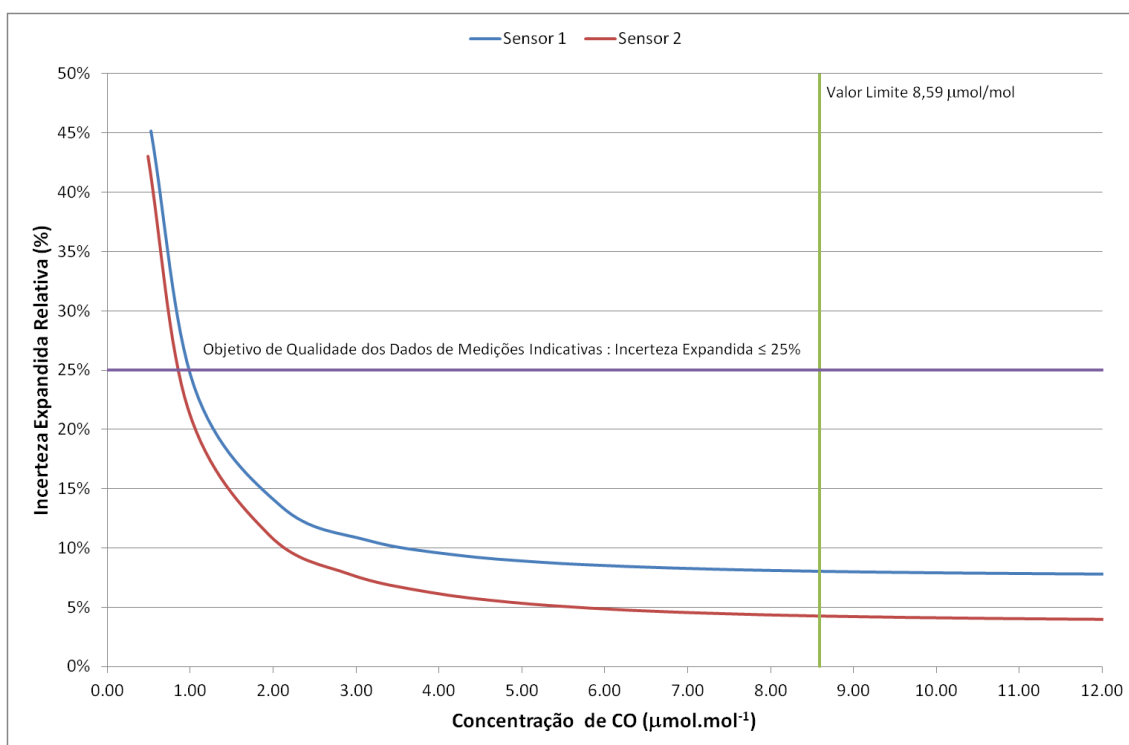


Figura 5.12 Representação gráfica da incerteza expandida relativa de cada sensor em função da concentração de monóxido de carbono.

A observação do gráfico da Figura 5.12 evidencia de forma clara que os dois sensores apresentaram uma incerteza expandida nitidamente inferior a 10%, na zona do valor limite de 8,59 $\mu\text{mol.mol}^{-1}$, 8,0% para o Sensor 1 e 4,3% para o Sensor 2, muito abaixo do critério de 25% para as medições indicativas. Regista-se ainda para ambos os sensores, que o valor obtido para incerteza expandida relativa de campo foi inferior ao valor obtido em laboratório (9,6% para o Sensor 1 e 7,4% para o Sensor 2).

O valor obtido de incerteza expandida de campo para os dois sensores, para além de ser inferior ao valor desejado de 25%, é mesmo assim inferior ao valor de 15% definido como objetivo de qualidade da incerteza para os métodos utilizados nas medições fixas.

De seguida apresentam-se possíveis causas que poderão ter contribuído para a obtenção de valores anormalmente baixos para a incerteza de campo:

- O facto da intercomparação ter sido realizada apenas durante 15 dias, fez com o desvio de longa duração do sensor não tivesse contribuído para a incerteza calculada, que segundo os resultados obtidos laboratorialmente podem adquirir grande expressão (incerteza padrão de 0,4 $\mu\text{mol.mol}^{-1}$, ou de 4,7% relativamente ao valor limite).
- Como foi explicado anteriormente, de forma a obterem-se cerca de 20% dos dados superiores ao limiar superior de avaliação, as medições tiveram que ser realizadas num parque de estacionamento subterrâneo de grandes dimensões. Este facto fez com que

as medições tivessem sido realizadas sem grandes variações de temperatura, velocidade do vento ou incidência direta de radiação solar, permitindo a obtenção das concentrações numa situação favorável de menor influência de potenciais interferentes.

- O facto de se ter utilizado um equipamento com os dois sensores integrados com o mesmo sistema de aquisição de dados, mesmos sensores de temperatura e humidade relativa, fez com que não fossem contabilizadas estas potenciais fontes de incerteza na variabilidade intra-sensores. Terá sido igualmente relevante para estes bons resultados o facto de o sistema de alimentação dos sensores ter sido por ligação USB, permitindo desta forma uma alimentação estável, muito distante do que seria com o fornecimento através de painel solar e bateria recarregável.

Desta forma, os muito bons resultados obtidos para a incerteza expandida estão mais relacionados com a resposta do sensor em si, e não com a resposta de um sistema de medição autónomo baseado na utilização do sensor em avaliação.

A dificuldade em encontrar um ambiente com concentrações elevadas de monóxido de carbono, que permitissem proceder à avaliação do sensor em toda a sua gama, fez com que não houvesse tempo para proceder a novas comparações, com o protótipo final em condições de autonomia de fornecimento de energia e aquisição de dados.

6 CAPÍTULO VI

Conclusões

6.1 Conclusões

O trabalho realizado teve como objetivo principal a aplicação de sensores eletroquímicos em medições de poluentes gasosos no ar ambiente, permitindo a avaliação da poluição do ar com custos mais reduzidos e em contextos menos exigentes quando à exatidão do método. Para tal, escolheu-se o sensor eletroquímico amperimétrico de monóxido de carbono da marca Alphasense (modelo CO-B4) que, depois de integrado num sistema de medição adequado aos testes, foi sujeito a um conjunto de testes laboratoriais e de campo com o objetivo de avaliar a possibilidade da sua utilização em medições indicativas, com uma incerteza expandida máxima de 25%.

A pesquisa bibliográfica realizada permitiu constatar que a utilização de sensores em medições de qualidade do ar é um processo iniciado há poucos anos. O contínuo desenvolvimento de técnicas de laboração de materiais à micro ou à nanoescala, tem permitido a produção de forma contante de novos modelos cada vez mais adequados ao propósito. Esta “revolução” em curso começa a ser precursora da mudança de paradigma nas metodologias associadas à medição da poluição do ar. Dentro da oferta existente no mercado, os sensores eletroquímicos são neste momento, aqueles que estão melhor caracterizados e que mais são utilizados no desenvolvimento de equipamentos no âmbito de projetos de investigação e também por fabricantes de equipamentos.

Dentro de uma vasta gama de marcas de placas eletrónicas de desenvolvimento, a placa Arduino Uno mostrou-se como uma solução muito funcional e a custo baixo para ligar, adquirir e controlar o equipamento desenvolvido a partir das leituras realizadas pelo sensor escolhido para este trabalho. Apesar da fraca resolução do conversor Analógico/Digital do Arduino Uno (10 bits), a utilização de uma biblioteca para o Arduino, permitiu que o sistema ficasse a funcionar com uma resolução equivalente a um conversor de 14 bits, possibilitando desta forma a leitura das tensões elétricas do sensor com uma resolução de 1mV.

Os dois sensores avaliados em laboratório apresentaram um tempo de resposta inferior a um minuto, permitindo a realização de medições individuais com um período de integração de 1 minuto, com uma frequência de aquisição de 5 segundos. Os sensores exibiram uma resposta extremamente linear em toda a gama de medição até 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. O estudo de repetibilidade realizado aos sensores permitiu concluir que estes apresentam um valor mínimo de quantificação de 0,13 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, representando cerca de 1,5% do valor limite de CO presente na legislação portuguesa. Os resultados obtidos na avaliação da interferência da temperatura na resposta dos sensores confirmaram as indicações do fabricante na necessidade de implementar na equação modelo do sensor uma fórmula de correção da Sensibilidade e da Corrente de Zero em função da temperatura. As fórmulas de correção da sensibilidade dos dois sensores, determinadas a partir dos dados experimentais dos testes, evidenciaram configurações semelhantes. No caso da modelação do efeito da temperatura na corrente de zero nos dois elétrodos, os dois sensores apresentaram

fórmulas com diferentes comportamentos, configurando-se a do Sensor 2 como a mais distante da informação teórica disponibilizada pela Alphasense.

Os resultados obtidos nos diversos testes laboratoriais permitiram obter um valor para a incerteza expandida laboratorial para o Sensor 1 e Sensor 2 de 9,6% e 7,4%, respetivamente. Para ambos os sensores a incerteza padrão relativa à Deriva de Longo Termo assumiu-se como a dominante. É no entanto espectável que os valores de incerteza calculados estejam subestimados, em consequência de não terem sido avaliadas outras fontes de incerteza devido à impossibilidade de execução desses testes. Apesar da análise da informação técnica da Alphasense não evidenciar um peso significativo para influências que não foram avaliadas, será espectável que contribuam para o aumento da incerteza laboratorial.

Foram preconizadas três campanhas de medição, em ambientes distintos, para intercomparação dos sensores com o método de referência. Apenas na terceira campanha foi possível a aplicação da metodologia definida no documento utilizado neste trabalho como referência na demonstração de equivalência de métodos, realizada no interior de um parque de estacionamento subterrâneo. Os níveis elevados de concentração de CO medidos permitiram a execução do procedimento de tratamento de dados definido para a intercomparação.

Os resultados obtidos na intercomparação foram muito bons, com fatores de correlação entre método de referência e sensores de r^2 0,9983 e 0,9984, respetivamente. A incerteza expandida relativa de campo calculada para o Sensor 1 e Sensor 2 foi de 8,0% e 4,3%, respetivamente, nitidamente inferiores ao objetivo de qualidade de dados para as medições indicativas (25%), e abaixo das respetivas incertezas expandidas laboratoriais, cumprindo assim todos os critérios definidos para a demonstração de equivalência de métodos de qualidade do ar.

Apesar do Sensor 2 ter apresentado, quer nos testes laboratoriais como também nas medições de campo, estimativas de incerteza sempre mais baixas do que o Sensor 1, apresentou ao longo dos testes problemas de operação inesperados, que lhe conferem alguma imprevisibilidade: (1) os testes de influência da temperatura na resposta do sensor evidenciaram valores de corrente de zero não condizentes com a realidade de operação do sensor, (2) na campanha realizada no interior da estação de camionagem os valores de concentração apresentaram muito ruído.

Os resultados obtidos para a estimativa da incerteza em ensaios de campo para os dois sensores foram muito satisfatórios. Contudo, a duração da campanha de medição que fundamentou a comparação (15 dias) ficou muito aquém do período mínimo definido como suficiente para a comparação de métodos, não permitindo dessa forma ser avaliado sob condições de deriva de longo termo de três meses. Para além desta limitação, verificaram-se outras três limitações na campanha realizada no interior do parque de estacionamento subterrâneo: (1) os sensores não estiveram a operar em condições de normal amplitude térmica diária, e por isso, o modelo de correção da sensibilidade e corrente de zero em função da temperatura não foi eficazmente validado; (2) os sensores não foram avaliados sob a influência com condições relacionadas com variação de fatores ambientais exteriores; (3) por questões de facilidade de operação e de logística, os dois sensores estiveram integrados no mesmo dispositivo, partilhando o mesmo sistema de aquisição de dados, os mesmos sensores de temperatura e a mesma alimentação proveniente do computador de aquisição dos dados.

Em suma, os resultados obtidos neste estudo evidenciam fortes indícios de que a utilização do sensor de monóxido de carbono Alphasense CO-B4 permitirá a medição de concentrações deste composto com incertezas inferiores a 25%, podendo por isso ser utilizado como método indicativo na medição de monóxido de carbono, no âmbito da legislação comunitária.

6.2 Trabalho Futuro

Como foi anteriormente referido, o protótipo final de medição de CO baseado no sensor eletroquímico não foi utilizado na intercomparação por questões de tempo. Assim, será importante fazer nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro, meses em que as concentrações de monóxido de carbono atingem os valores mais elevados durante o ano, uma nova campanha de medições de intercomparação entre o método de referência e os dois equipamentos autónomos, cada um com um sensor, permitindo assim avaliar a comparabilidade dos métodos em condições de variação de temperatura, e normal exposição ao vento, e de autonomia de fornecimento elétrico (painel solar).

A médio, longo prazo, será igualmente interessante fazer a montagem deste equipamento numa caixa de menores dimensões, que possa ser facilmente transportada por pessoas que se deslocam a pé em ambientes urbanos, e assim permitir medições em função do deslocamento da pessoa, permitindo, com o registo das coordenadas GPS, o mapeamento espacial real das concentrações.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. G. Irwin, "Acid Rain: Emissions and Deposition," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 18, pp. 95-107, 1989.
- [2] M. L. Bell and D. L. Davis, "Reassessment of the lethal London fog of 1952: Novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution," *Environmental Health Perspectives*, vol. 109, no. 389-394, 2001.
- [3] WHO, "Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment," World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2006.
- [4] A. P. d. Ambiente, "Base de Dados Online sobre a Qualidade do Ar," 2015. [Online]. Available: <http://qualar.apambiente.pt/index.php?page=4&subpage=3&estacao=1023>. [Accessed 19 Outubro 2015].
- [5] Teledyne, "Model 900 Ambient Air Quality Monitoring System," 2015. [Online]. Available: <http://www.teledyne-api.com/products/900.asp>. [Accessed 19 Outubro 2015].
- [6] D. Buzica, M. Gerboles and H. Plaisanceb, "The equivalence of diffusive samplers to reference methods for monitoring O₃, benzene and NO₂ in ambient air," *J. Environ. Monit.*, vol. 10, no. 1052-1059, 2008.
- [7] T. o. London, "Air Quality in London Survey," 2014. [Online]. Available: https://consultations.tfl.gov.uk/planning/air-quality-survey/consult_view. [Accessed 19 Outubro 2015].
- [8] M. Alexandre and M. Gerboles, "Review of small commercial sensors for indicative monitoring of ambient gas," *Chemical Engineering Transaction*, vol. 30, no. 169-174, pp. 169-174, 2012.
- [9] E. G. Snyder, T. H. Watkins, P. A. Solomon, E. D. Thoma, R. W. Williams, G. S. W. Hagler, D. Shelow, D. A. Hindin, V. J. Kilaru and P. W. Preuss, "The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring" *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 11369-11377, 2013.
- [10] M. Mead, O. Popoola, G. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja and M. Hayesb, "The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks," *Atmospheric Environment*, vol. 70, no. 186-203, 2013.
- [11] C. B. Guerreiro, V. Foltescu and F. d. Leeuw, "Air quality status and trends in Europe," *Atmospheric Environment*, vol. 98, no. 376-384, 2014.
- [12] R. Pearce, T. Iakimov, M. Anderson, L. Hultman, A. L. Spetz and R. Yakimova, "Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂," *Sensors and Actuators*

- B, vol. 155, no. 451-455, 2011.
- [13] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors," *Sensors*, vol. 10, no. 2088-2106, 2010.
- [14] G. Korotcenkov, "Gas response control through structural and chemical modifications of metal oxide films: State of the art and approaches," *Sensors and Actuators B*, vol. 107, no. 209-232, 2005.
- [15] T. Kida, A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimanoe and N. Yamazoe, "Highly sensitive NO₂ sensors using lamellar-structured WO₃ particles prepared by an acidification method," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 135, no. 568-574, 2009.
- [16] R. Katulski, J. Namieśnik, J. Stefański, J. Sadowski, W. Wardencki and K. Szymańska, "Mobile Monitoring System For Gaseous Air Pollution," *Metrology And Measurement Systems*, vol. XVI, no. 667-682, 2009.
- [17] S. K. Pandey and K.-H. Kim, "The Relative Performance of NDIR-based Sensors in the Near Real-time Analysis of CO₂ in Air," *Sensors*, vol. 9, no. 1683-1696, 2007.
- [18] R. Kumar and D. Fray, "Development of solid-state hydrogen sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 15, no. 105-210, 1988.
- [19] N. Castell, M. Viana, M. C. Minguillón, C. Guerreiro and X. Querol, "Real-world application of new sensor technologies for air quality monitoring," European Topic Centre on Air Pollution and Climate Change Mitigation, Bilthoven, 2013.
- [20] J. R. Stetter and J. Li, "Amperometric Gas Sensors - A Review," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 352-366, 2008.
- [21] J. Janata, "Conductometric Sensors," in *Principles of Chemical Sensors*, New York, Springer US, 2009.
- [22] O. Popoola, "Studies of urban air quality using electrochemical based sensor instruments, PhD Thesis," University of Cambridge, Cambridge, 2012.
- [23] P. Jacquinet, A. Hodgson, P. Hauser, B. Müller e B. Wehrli, "Amperometric detection of gaseous ethanol and acetaldehyde at low concentrations on an Au-Nafion electrode," *Analyst*, vol. 124, p. 871-876, 1999.
- [24] M. Gerboles and D. Buzica, "Evaluation Of Micro-Sensors To Monitor Ozone In Ambient Air," Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2009.
- [25] Alphasense, "Alphasense Air - Sensors for Air Quality Networks," Logic Design, 2013. [Online]. Available: <http://www.alphasense.com/index.php/air/>. [Accessed 21 Outubro 2015].
- [26] S. SensorTech, "Sensor Selector," 2015. [Online]. Available:

- <http://www.sgxsensortech.com/sensor-selector/>. [Accessed 21 Outubro 2015].
- [27] CityTechnology, “Sensor Selector,” 2015. [Online]. Available: <http://www.citytech.com/index.html>. [Accessed 21 Outubro 2015].
- [28] Membrapor, “Compact Gas Sensors,” 2015. [Online]. Available: <http://www.membrapor.ch/compact/>. [Accessed 21 Outubro 2015].
- [29] V. Loreto, “EveryAware - D1.1: Report on: sensor selection, calibration and testing; EveryAware platform; smartphone applications,” Fondazione ISI, Turim, 2012.
- [30] J. Theunis, “New approaches in outdoor air quality monitoring: mobile sensing, participatory sensing and sensor networks,” EuNetAir, Rome, 2013.
- [31] Alphasense, “AAN 104 How Electrochemical Gas Sensors Work,” 2013. [Online]. Available: http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_104.pdf. [Accessed 28 outubro 2014].
- [32] Alphasense, “Designing a Potenciostatic Circuit,” 2013. [Online]. Available: http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_105-03.pdf. [Accessed 4 outubro 2015].
- [33] Alphasense, “CO-B4 Carbon Monoxide Sensor 4- Electrode,” Alphasense, 2015. [Online]. Available: <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2015/04/COB41.pdf>. [Accessed 2 setembro 2015].
- [34] Alphasense, “Individual Sensor Board (ISB) Alphasense B4 4-Electrode Gas Sensors,” Alphasense, 2015. [Online]. Available: <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2015/06/ISB.pdf>. [Accessed 2015 outubro 5].
- [35] Arduino, “Arduino Uno - Overview,” [Online]. Available: <https://www.arduino.cc/en/Guide/Windows>. [Accessed 4 outubro 2015].
- [36] E. E. Agency, “Air quality in Europe — 2014 report,” Publications Office of the European Union, Luxemburgo, 2014.
- [37] G. Staples, “Using the Arduino Uno’s built-in 10-bit to 16+-bit ADC (Analog to Digital Converter),” 16 setembro 2015. [Online]. Available: <http://www.electricrcaircraftguy.com/2014/05/using-arduino-unos-built-in-16-bit-adc.html>. [Accessed 2015 outubro 1].
- [38] Atmel, “AVR121: Enhancing ADC resolution by OVERSAMPLING,” 2005. [Online]. Available: <http://www.atmel.com/Images/doc8003.pdf>. [Accessed 6 outubro 2015].
- [39] L. Spinelle, M. Alexandre and M. Gerboles, “Protocol of evaluation and calibration of low-cost gas sensors for the monitoring of air pollution,” JRC Technical Reports, Luxemburgo, 2013.
- [40] JCGM, “Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in

- measurement,” Bureau International des Poids et Mesures, Paris, 2008.
- [41] 4Plas, “Chemical Resistance,” maio 2014. [Online]. Available: <http://www.4plas.com/products/4pet.php>. [Accessed 28 outubro 2015].
- [42] Alphasense, “AAN 106 Humidity Extremes: Drying Out and Water Absorption,” 2014. [Online]. Available: http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_106.pdf. [Accessed 2015 julho 3].
- [43] CEN, “Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy,” COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION, Bruxelas, 2012.
- [44] Alphasense, “AAN 110 Environmental Changes: Temperature, Pressure, Humidity,” 2015. [Online]. Available: http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_110.pdf. [Accessed 5 agosto 2015].
- [45] Wikipédia, “Pressão Atmosférica,” Wikipédia, [Online]. Available: https://pt.wikipedia.org/wiki/Press%C3%A3o_atmosf%C3%A9rica. [Acedido em 15 novembro 2015].
- [46] J. Sienfeld, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1986.
- [47] R. Harrison and R. Perry, Handbook of Air Pollution Analysis, Londres: Chapman and Hall Ltd, 1986.
- [48] Alphasense, “AAN 803-01 Correcting for Background Currents in Four Electrode Toxic Gas Sensors,” Alphasense Limited, Great Notley, 2014.
- [49] HORIBA, “Ambient CO monitor APMA-370 Operation Manual,” Kyoto, 2013.
- [50] TÜV, “Certificate of Product Conformity (QAL1) HORIBA APMA-370,” TÜVRheinland, Colónia, 2014.
- [51] E. W. G. o. G. f. t. D. o. Equivalence, “Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods,” European Commission, Bruxelas, 2010.
- [52] D. Massart, A. Dijkstra and L. Kaufman, Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures, Amsterdão: Elsevier, 1978.

Anexo I – Sensor Temperatura e Humidade Relativa DHT22

Your specialist in innovating humidity & temperature sensors



Standard AM2302/DHT22



AM2302/DHT22 with big case and wires

Digital relative humidity & temperature sensor AM2302/DHT22

1. Feature & Application:

- *High precision
- *Capacitive type
- *Full range temperature compensated
- *Relative humidity and temperature measurement
- *Calibrated digital signal
- *Outstanding long-term stability
- *Extra components not needed
- *Long transmission distance, up to 100 meters
- *Low power consumption
- *4 pins packaged and fully interchangeable

2. Description:

AM2302 output calibrated digital signal. It applies exclusive digital-signal-collecting-technique and humidity sensing technology, assuring its reliability and stability. Its sensing elements is connected with 8-bit single-chip computer.

Every sensor of this model is temperature compensated and calibrated in accurate calibration chamber and the calibration-coefficient is saved in type of programme in OTP memory, when the sensor is detecting, it will cite coefficient from memory.

Small size & low consumption & long transmission distance(100m) enable AM2302 to be suited in all kinds of harsh application occasions. Single-row packaged with four pins, making the connection very convenient.

3. Technical Specification:

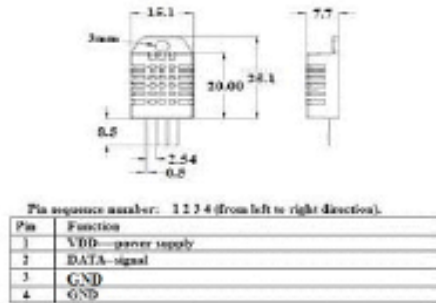
| | | |
|---------------------------|---|------------------------------|
| Model | AM2302 | |
| Power supply | 3.3-5.5V DC | |
| Output signal | digital signal via 1-wire bus | |
| Sensing element | Polymer humidity capacitor | |
| Operating range | humidity 0-100%RH; | temperature -40~80Celsius |
| Accuracy | humidity $\pm 2\%RH$ (Max $\pm 5\%RH$); temperature $\pm 0.5Celsius$ | |
| Resolution or sensitivity | humidity 0.1%RH; | temperature 0.1Celsius |
| Repeatability | humidity $\pm 1\%RH$; | temperature $\pm 0.2Celsius$ |
| Humidity hysteresis | $\pm 0.3\%RH$ | |
| Long-term Stability | $\pm 0.5\%RH/year$ | |
| Interchangeability | fully interchangeable | |

Thomas Liu (Sales Manager)

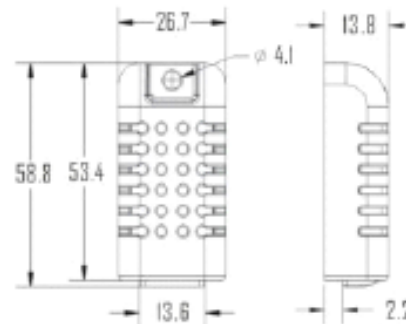
- 1 -

Email: thomasliu198518@aliyun.com

4. Dimensions: (unit—mm)



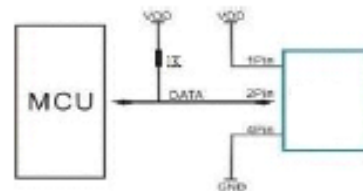
Standard AM2302's dimensions as above



Big case's dimensions as above

Red wire—power supply, Black wire—GND
Yellow wire—Data output

5. Electrical connection diagram:



6. Operating specifications:

(1) Power and Pins

Power's voltage should be 3.3-5.5V DC. When power is supplied to sensor, don't send any instruction to the sensor within one second to pass unstable status. One capacitor valued 100nF can be added between VDD and GND for wave filtering.

(2) Communication and signal

1-wire bus is used for communication between MCU and AM2302. (Our 1-wire bus is specially designed, it's different from Maxim/Dallas 1-wire bus, so it's incompatible with Dallas 1-wire bus.)

Illustration of our 1-wire bus:

Four specialist in innovating humidity & temperature sensors

DATA=16 bits RH data+16 bits Temperature data+8 bits check-sum

Example: MCU has received 40 bits data from AM2302 as

0000 0010 1000 1100 0000 0001 0101 1111 1110 1110
 16 bits RH data 16 bits T data check sum

Here we convert 16 bits RH data from binary system to decimal system,

0000 0010 1000 1100 → 652

Binary system Decimal system

RH=652/10=65.2%RH

Here we convert 16 bits T data from binary system to decimal system,

0000 0001 0101 1111 → 351

Binary system Decimal system

T=351/10=35.1°C

When highest bit of temperature is 1, it means the temperature is below 0 degree Celsius.

Example: 1000 0000 0110 0101, T= minus 10.1°C

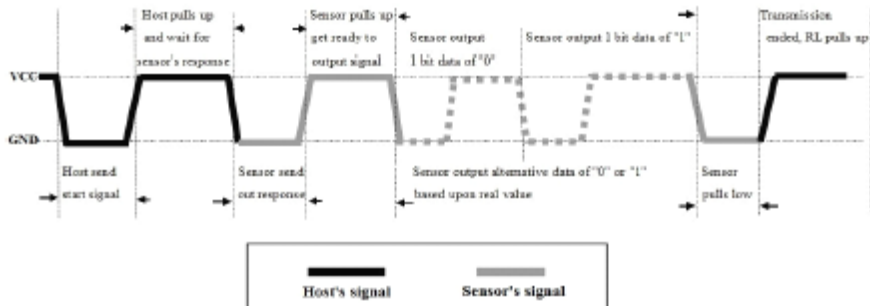
16 bits T data

Sum=0000 0010+1000 1100+0000 0001+0101 1111=1110 1110

Check-sum=the last 8 bits of Sum=1110 1110

When MCU send start signal, AM2302 change from standby-status to running-status. When MCU finishes sending the start signal, AM2302 will send response signal of 40-bit data that reflect the relative humidity and temperature to MCU. Without start signal from MCU, AM2302 will not give response signal to MCU. One start signal for one response data from AM2302 that reflect the relative humidity and temperature. AM2302 will change to standby status when data collecting finished if it don't receive start signal from MCU again.

See below figure for overall communication process, the interval of whole process must beyond 2 seconds.



1) Step 1: MCU send out start signal to AM2302 and AM2302 send response signal to MCU

Thomas Liu (Sales Manager)

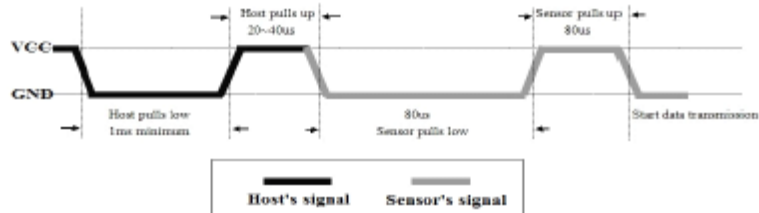
- 3 -

Email: thomasliu198518@aliyun.com

Four specialist in innovating humidity & temperature sensors

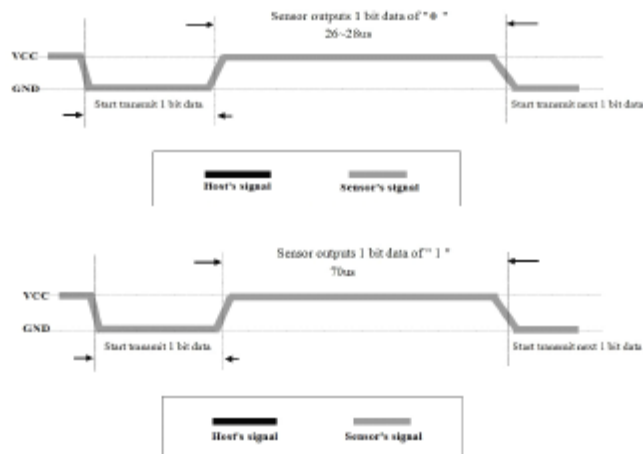
Data-bus's free status is high voltage level. When communication between MCU and AM2302 begins, MCU will pull low data-bus and this process must beyond at least 1~10ms to ensure AM2302 could detect MCU's signal, then MCU will pull up and wait 20~40us for AM2302's response.

When AM2302 detect the start signal, AM2302 will pull low the bus 80us as response signal, then AM2302 pulls up 80us for preparation to send data. See below figure:



2). Step 2: AM2302 send data to MCU

When AM2302 is sending data to MCU, every bit's transmission begin with low-voltage-level that last 50us, the following high-voltage-level signal's length decide the bit is "1" or "0". See below figures:



Attention:

If signal from AM2302 is always high-voltage-level, it means AM2302 is not working properly, please check the electrical connection status.

Thomas Liu (Sales Manager)

- 4 -

Email: thomasliu198518@aliyun.com

7. Electrical Characteristics:

| Items | Condition | Min | Typical | Max | Unit |
|-------------------|-----------|-----|---------|-----|--------|
| Power supply | DC | 3.3 | 5 | 6 | V |
| Current supply | Measuring | 1 | | 1.5 | mA |
| | Stand-by | 40 | Null | 50 | uA |
| Collecting period | Second | | 2 | | Second |

8. Attentions of application:

(1) Operating and storage conditions

We don't recommend the applying RH-range beyond the range stated in this specification. The AM2302 sensor can recover after working in abnormal operating condition to calibrated status, but will accelerate sensors' aging.

(2) Attentions to chemical materials

Vapor from chemical materials may interfere AM2302's sensitive-elements and debase AM2302's sensitivity.

(3) Disposal when (1) & (2) happens

Step one: Keep the AM2302 sensor at condition of Temperature 50~60Celsius, humidity <10%RH for 2 hours;

Step two: After step one, keep the AM2302 sensor at condition of Temperature 20-30Celsius, humidity >70%RH for 5 hours.

(4) Attention to temperature's affection

Relative humidity strongly depend on temperature, that is why we use temperature compensation technology to ensure accurate measurement of RH. But it's still be much better to keep the sensor at same temperature when sensing.

AM2302 should be mounted at the place as far as possible from parts that may cause change to temperature.

(5) Attentions to light

Long time exposure to strong light and ultraviolet may debase AM2302's performance.

(6) Attentions to connection wires

The connection wires' quality will effect communication's quality and distance, high quality shielding-wire is recommended.

(7) Other attentions

* Welding temperature should be bellow 260Celsius.

* Avoid using the sensor under dew condition.


* Don't use this product in safety or emergency stop devices or any other occasion that failure of AM2302 may cause personal injury.

Thomas Liu (Sales Manager)

- 5 -

Email: thomasliu198518@aliyun.com

Anexo II – Sensor Pressão BMP180

| | | |
|--|----------------------|--------|
|  BOSCH | Data sheet BMP180 | Page 6 |
|--|----------------------|--------|

1. Electrical characteristics

If not stated otherwise, the given values are ± 3 -Sigma values over temperature/voltage range in the given operation mode. All values represent the new parts specification; additional solder drift is shown separately.

Table 1: Operating conditions, output signal and mechanical characteristics

| Parameter | Symbol | Condition | Min | Typ | Max | Units |
|---|-------------|----------------------------------|------|-------|----------------|-------|
| Operating temperature | T_A | operational | -40 | | +85 | °C |
| | | full accuracy | 0 | | +65 | |
| Supply voltage | V_{DD} | ripple max. 50mVpp | 1.8 | 2.5 | 3.6 | V |
| | | | 1.62 | 2.5 | 3.6 | |
| Supply current @ 1 sample / sec. 25°C | I_{DDLOW} | ultra low power mode | | 3 | | µA |
| | I_{DDSTD} | standard mode | | 5 | | µA |
| | I_{DDHR} | high resolution mode | | 7 | | µA |
| | I_{DDUHR} | Ultra high res. mode | | 12 | | µA |
| | I_{DDAR} | Advanced res. mode | | 32 | | µA |
| Peak current | I_{PEAK} | during conversion | | 650 | 1000 | µA |
| Standby current | I_{DDSTM} | @ 25°C | | 0.1 | 4 ¹ | µA |
| Relative accuracy pressure $V_{DD} = 3.3V$ | | 950 ... 1050 hPa @ 25 °C | | ±0.12 | | hPa |
| | | 700 ... 900hPa 25 ... 40 °C | | ±1.0 | | m |
| Absolute accuracy pressure $V_{DD} = 3.3V$ | | 300 ... 1100 hPa 0 ... +65 °C | -4.0 | -1.0* | +2.0 | hPa |
| | | 300 ... 1100 hPa -20 ... 0 °C | -6.0 | -1.0* | +4.5 | hPa |
| Resolution of output data | | pressure | | 0.01 | | hPa |
| | | temperature | | 0.1 | | °C |
| Noise in pressure | | see table on page 12-13 | | | | |
| Absolute accuracy temperature $V_{DD} = 3.3V$ | | @ 25 °C | -1.5 | ±0.5 | +1.5 | °C |
| | | 0 ... +65 °C | -2.0 | ±1.0 | +2.0 | °C |

¹ at 85°C

| | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|----------------------------|------|------|------|-----|
| Conversion time pressure | $t_{c,p,low}$ | ultra low power mode | | 3 | 4.5 | ms |
| | $t_{c,p,std}$ | standard mode | | 5 | 7.5 | ms |
| | $t_{c,p,hr}$ | high resolution mode | | 9 | 13.5 | ms |
| | $t_{c,p,uhr}$ | ultra high res. mode | | 17 | 25.5 | ms |
| | $t_{c,p,ar}$ | Advanced res. mode | | 51 | 76.5 | ms |
| Conversion time temperature | $t_{c,temp}$ | standard mode | | 3 | 4.5 | ms |
| Serial data clock | f_{SCL} | | | | 3.4 | MHz |
| Solder drifts | | Minimum solder height 50µm | -0.5 | | +2 | hPa |
| Long term stability** | | 12 months | | ±1.0 | | hPa |

* The typical value is: -1 ± 1

** Long term stability is specified in the full accuracy operating pressure range 0 ... 65°C

Anexo III – Código Arduino

```
#include "DHT.h"
#include <Wire.h>
#include <Adafruit_Sensor.h>
#include <Adafruit_BMP085_U.h>

#define DHTPIN 8 // what pin we're connected to
#define DHTPIN1 9 // what pin we're connected to
#define DHTTYPE DHT22 // DHT 22 (AM2302)
#define DHTTYPE1 DHT22 // DHT 22 (AM2302)

DHT dht(DHTPIN, DHTTYPE);
DHT dht1(DHTPIN1, DHTTYPE1);

//include the library
#include <eRCaGuy_analogReadXXbit.h>

//instantiate an object of this library class; call it "adc"
eRCaGuy_analogReadXXbit adc;

const float MAX_READING_14_bit = 16368.0;
const float MAX_READING_16_bit = 65472.0;

int i;
float p;
Adafruit_BMP085_Unified bmp = Adafruit_BMP085_Unified(10085);

void displaySensorDetails()
{
  sensor_t sensor;
  bmp.getSensor(&sensor);
  delay(500);
}

int WEsensor1 = 0;
int AUXsensor1 = 1;
int WEsensor2 = 2;
int AUXsensor2 = 3;

int bits_of_precision = 14; //must be a value between 10 and 21
int num_samples = 5;

void setup()
{
  Serial.begin(9600);
  Serial.print(",");
  Serial.print("WE1_V");
  Serial.print(",");
  Serial.print("AUX1_mV");
  Serial.print(",");
  Serial.print("CO_1_ppm");
  Serial.print(",");
}
```

```

Serial.print("WE2_V");
Serial.print(",");
Serial.print("AUX2_mV");
Serial.print(",");
Serial.print("CO_2_ppm");
Serial.print(",");
Serial.print("Temperatura_IN");
Serial.print(",");
Serial.print("Temperatura_OUT");
Serial.print(",");
Serial.print("HR_IN");
Serial.print(",");
Serial.println("HR_OUT");
Serial.print(",");
Serial.println("P_atm");

dht.begin();
dht1.begin();
bmp.begin();
}

void loop()
{

sensors_event_t event;
bmp.getEvent(&event);

float tIN = dht.readTemperature();
float hIN = dht.readHumidity();
float tOUT = dht1.readTemperature();
float hOUT = dht1.readHumidity();

float analog_reading_we1 = adc.analogReadXXbit(WEsensor1,bits_of_precision,num_samples);
//get the avg. of [num_samples] 14-bit readings
float weV1 = 5.0*analog_reading_we1/MAX_READING_14_bit;
float analog_reading_aux1 = adc.analogReadXXbit(AUXsensor1,bits_of_precision,num_samples);
//get the avg. of [num_samples] 14-bit readings
float auxV1 = 5.0*analog_reading_aux1/MAX_READING_14_bit;
float co1 = ((weV1-auxV1)-(-0.028))/0.333;

float analog_reading_we2 = adc.analogReadXXbit(WEsensor2,bits_of_precision,num_samples);
//get the avg. of [num_samples] 14-bit readings
float weV2 = 5.0*analog_reading_we2/MAX_READING_14_bit;
float analog_reading_aux2 = adc.analogReadXXbit(AUXsensor2,bits_of_precision,num_samples);
//get the avg. of [num_samples] 14-bit readings
float auxV2 = 5.0*analog_reading_aux2/MAX_READING_14_bit;
float co2 = ((weV2-auxV2)-(0.109))/(0.386);

Serial.print(",");
Serial.print(weV1,4);
Serial.print(",");
Serial.print(auxV1,4);

```

```
Serial.print(",");
Serial.print(co1,3);
Serial.print(",");
Serial.print(weV2,4);
Serial.print(",");
Serial.print(auxV2,4);
Serial.print(",");
Serial.print(co2,3);
Serial.print(",");
Serial.print(tIN,1);
Serial.print(",");
Serial.print(tOUT,1);
Serial.print(",");
Serial.print(hIN,1);
Serial.print(",");
Serial.print(hOUT,1);
Serial.print(",");
Serial.println(event.pressure,1);
```

```
delay(5000);
}
```

Anexo IV – Certificados de Calibração Controladores de Caudal Mássico



TrigasFI GmbH
Flow Measurement and Calibration Service

Erdinger Str. 2b
D-85375 Neufahrn, Germany
www.trigasfi.com

Tel.: +49 (0) 8165-64 72 0

Fax: +49 (0) 8165-64 72 29

e-Mail: tfinfo@trigasfi.com

akkreditiert durch die / accredited by the

Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH



als Kalibrierlaboratorium im / as calibration laboratory in the

Deutschen Kalibrierdienst



Kalibrierschein
Calibration certificate

Kalibrierzeichen
Calibration mark

| |
|---------------------|
| 004558 |
| D-K- 15149-01-00 |
| 2015-09 |

| | |
|---|--|
| Gegenstand Object | Mass Flow Controller |
| Hersteller Manufacturer | Brooks |
| Typ Type | 5850S |
| Fabrikat/Serien-Nr. Serial number | T47190_001 |
| Auftraggeber Customer | SondarLab Rua de Goa, No.20, Blocco C, 2ª Andar, E20 3830-702 Gafanha da Nazare / Portugal |
| Auftragsnummer Order No. | NA |
| Anzahl der Seiten des Kalibrierscheines Number of pages of the certificate | 3 |
| Datum der Kalibrierung Date of calibration | 01.09.2015 |

Dieser Kalibrierschein dokumentiert die Rückführung auf nationale Normale zur Darstellung der Einheiten in Übereinstimmung mit dem internationalen Einheitensystem (SI). Die DAkkS ist Unterzeichner der multilateralen Übereinkommen der European co-operation for Accreditation (EA) und der International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) zur gegenseitigen Anerkennung der Kalibrierscheine. Für die Einhaltung einer angemessenen Frist zur Wiederholung der Kalibrierung ist der Benutzer verantwortlich.

This calibration certificate documents the traceability to national standards, which realize the units of measurement according to the International System of Units (SI). The DAkkS is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of calibration certificates. The user is obliged to have the object recalibrated at appropriate intervals.

Dieser Kalibrierschein darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen der Genehmigung sowohl der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH als auch des ausstellenden Kalibrierlaboratoriums. Kalibrierscheine ohne Unterschrift haben keine Gültigkeit.

This calibration certificate may not be reproduced other than in full except with the permission of both the Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH and the issuing laboratory. Calibration certificates without signature are not valid.

| | | |
|---------------|--|--------------------------------|
| Datum Date | Stellv. Leiter des Kalibrierlaboratoriums Vice Head of the Calibration Laboratory | Bearbeiter Person in charge |
| 01.09.2015 | Harald Alexander | Engelbert Babinger |

FLOW METER CALIBRATION REPORT

Customer: SondarLab
 Customer Order No.: NA
 TrigasFi Job No.: 22143
 Save File Name: T47190_001-22143

FLOW METER INFORMATION

Flow Meter Type: Mass Flow Controller
 Manufacturer: Brooks
 Model No.: S8505
 Serial No.: T47190_001
 Meter Tag: dilution
 Calibration Method: Laminar Flow Element
 Volumetric Reference
 Meter Size: NA
 End Fittings: NA
 Sensor Type: thermal
 Sensor PN/SN: NA
 Sensor Output: visual

CALIBRATION CONDITIONS

Calibration Medium: Air
 Meter Viscosity: 16,67 mm²/s
 Dew Point: (-40 +/- 5)°C
 Ambient Temperature: (25,9 +/- 0,5) °C
 Ambient Pressure: (0,958 +/- 0,010) bar
 Normal Conditions (IN): 273,15 K / 1,013250 bar

CALIBRATION DATA

| Meter Rate [l/min IN] | Visual Indication [l/min IN] | Meter Difference [l/min IN] | Percent Difference [%] | Meter Density [kg/m ³] | Meter Pressure [bar] | Meter Temperature [°C] |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 10,016 | 10,00 | -0,016 | -0,16 | 1,114 | 0,958 | 26,50 |
| 7,052 | 7,00 | -0,052 | -0,73 | 1,113 | 0,958 | 26,50 |
| 4,138 | 4,10 | -0,038 | -0,91 | 1,113 | 0,957 | 26,51 |
| 2,881 | 2,85 | -0,031 | -1,09 | 1,113 | 0,957 | 26,51 |
| 1,837 | 1,80 | -0,037 | -2,04 | 1,113 | 0,957 | 26,52 |
| 1,262 | 1,20 | -0,062 | -4,90 | 1,114 | 0,958 | 26,52 |

Calibrator Asset #: TF0320
 Calibrator Recal Date: 19.12.2018
 Calibration Procedure: CAL-10292
 Calibrated By: Engelbert Babinger
 Calibration Date: 01.09.2015
 Approved By:

MEASUREMENT UNCERTAINTY:

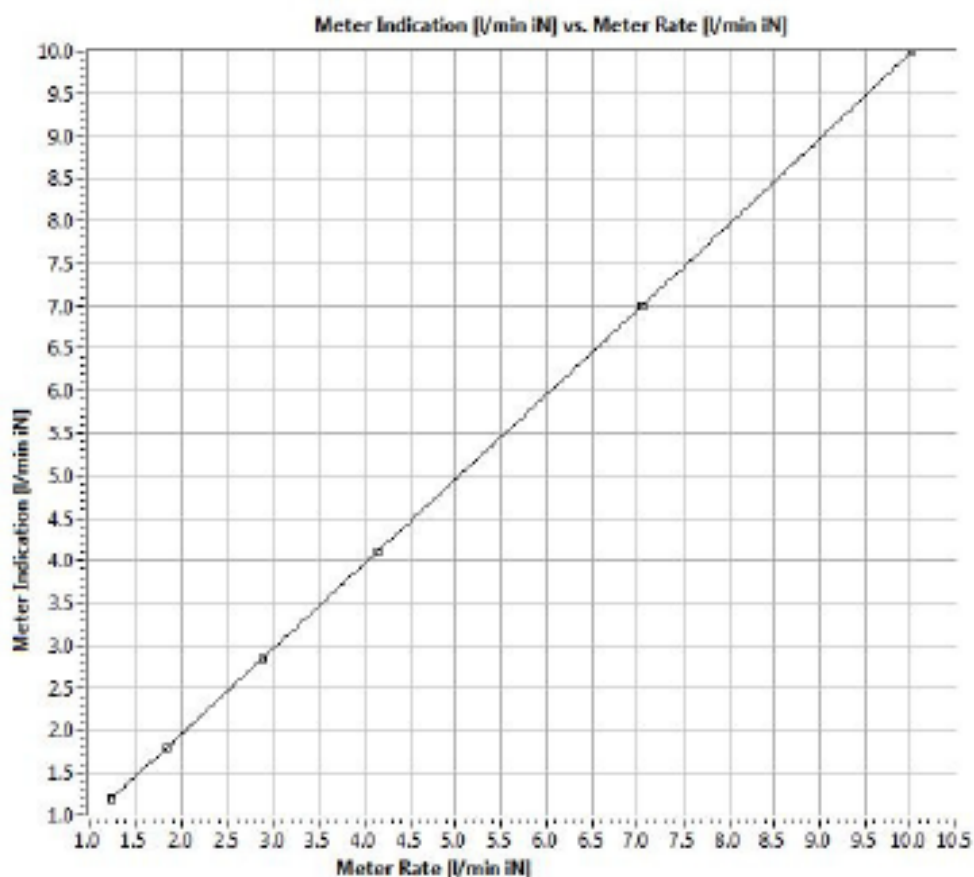
The relative expanded measurement uncertainty corresponding to the measured "Meter Rate" is 0,36%*).

*) This value reflects the expanded measurement uncertainty derived from the standard measurement uncertainty by multiplying with the coverage factor $k = 2$. It has been determined according to DAkkS-DKD-3. The value of the measured quantity lies within the assigned interval with a confidence level of 95%.

NOTES:

Calibration, Air(N2), 0-10 l/min IN

CALIBRATION GRAPH:



File Name: T47190_001-22143 Date: 01.09.2015

International Recognition of DAkkS Calibration Certificates:

The Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of Calibration Certificates. Further signatories from inside and outside of Europe can be found on the websites of EA (www.european-accreditation.org) and ILAC (www.ilac.org).

akkreditiert durch die / accredited by the

Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH



als Kalibrierlaboratorium im / as calibration laboratory in the

Deutschen Kalibrierdienst



Kalibrierschein
Calibration certificate

Kalibrierzeichen
Calibration mark

| |
|---------------------|
| 004559 |
| D-K- 15149-01-00 |
| 2015-09 |

| | |
|---|--|
| Gegenstand Object | Mass Flow Controller |
| Hersteller Manufacturer | Brooks |
| Typ Type | 5850S |
| Fabrikat/Serien-Nr. Serial number | T47190_002 |
| Auftraggeber Customer | SondarLab Rua de Goa, No.20, Blocco C, 2ª Andar, E20 3830-702 Gafanha da Nazare / Portugal |
| Auftragsnummer Order No. | NA |
| Anzahl der Seiten des Kalibrierscheines Number of pages of the certificate | 3 |
| Datum der Kalibrierung Date of calibration | 01.09.2015 |

Dieser Kalibrierschein dokumentiert die Rückführung auf nationale Normale zur Darstellung der Einheiten in Übereinstimmung mit dem internationalen Einheitensystem (SI). Die DAkkS ist Unterzeichner der multilateralen Übereinkommen der European co-operation for Accreditation (EA) und der International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) zur gegenseitigen Anerkennung der Kalibrierscheine. Für die Einhaltung einer angemessenen Frist zur Wiederholung der Kalibrierung ist der Benutzer verantwortlich.

This calibration certificate documents the traceability to national standards, which realize the units of measurement according to the International System of Units (SI). The DAkkS is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of calibration certificates. The user is obliged to have the object recalibrated at appropriate intervals.

Dieser Kalibrierschein darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen der Genehmigung sowohl der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH als auch des ausstellenden Kalibrierlaboratoriums. Kalibrierscheine ohne Unterschrift haben keine Gültigkeit.

This calibration certificate may not be reproduced other than in full except with the permission of both the Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH and the issuing laboratory. Calibration certificates without signature are not valid.

| | | |
|---------------|--|--------------------------------|
| Datum Date | Stellv. Leiter des Kalibrierlaboratoriums Vice Head of the Calibration Laboratory | Bearbeiter Person in charge |
| 01.09.2015 | Harald Alexander | Engelbert Babinger |

FLOW METER CALIBRATION REPORT

Customer: SonderLab
 Customer Order No.: NA
 TrigasFI Job No.: 22143
 Save File Name: T47190_002-22143

FLOW METER INFORMATION

| | | | |
|---------------------|--|----------------|---------|
| Flow Meter Type: | Mass Flow Controller | Meter Size: | NA |
| Manufacturer: | Brooks | End Fittings: | NA |
| Model No.: | S8505 | Sensor Type: | thermal |
| Serial No.: | T47190_002 | Sensor PN/SN: | NA |
| Meter Tag: | dilution | Sensor Output: | visual |
| Calibration Method: | Laminar Flow Element Volumetric Reference | | |

CALIBRATION CONDITIONS

| | | | |
|---------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| Calibration Medium: | Air | Ambient Temperature: | (25,6 +/- 0,5) °C |
| Meter Viscosity: | 18,63 mm ² /s | Ambient Pressure: | (0,958 +/- 0,010) bar |
| Dew Point: | (-40 +/- 5)°C | Normal Conditions (N): | 273,15 K / 1,013250 bar |

CALIBRATION DATA

| Meter Rate [ml/min IN] | Visual Indication [ml/min IN] | Meter Difference [ml/min IN] | Percent Difference [%] | Meter Density [kg/m ³] | Meter Pressure [bar] | Meter Temperature [°C] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 107,684 | 99,9 | -7,784 | -7,23 | 1,115 | 0,958 | 26,05 |
| 86,807 | 80,0 | -6,807 | -7,84 | 1,115 | 0,958 | 26,06 |
| 65,721 | 60,0 | -5,721 | -8,71 | 1,115 | 0,958 | 26,06 |
| 44,610 | 40,0 | -4,610 | -10,33 | 1,115 | 0,957 | 26,07 |
| 23,645 | 20,0 | -3,645 | -15,42 | 1,115 | 0,957 | 26,07 |
| 13,238 | 10,0 | -3,238 | -24,46 | 1,115 | 0,957 | 26,09 |

| | | | |
|------------------------|------------|-------------------|--------------------|
| Calibrator Asset #: | TF80320 | Calibrated By: | Engelbert Babinger |
| Calibrator Recal Date: | 19.12.2018 | Calibration Date: | 01.09.2015 |
| Calibration Procedure: | CAL-10292 | Approved By: | |

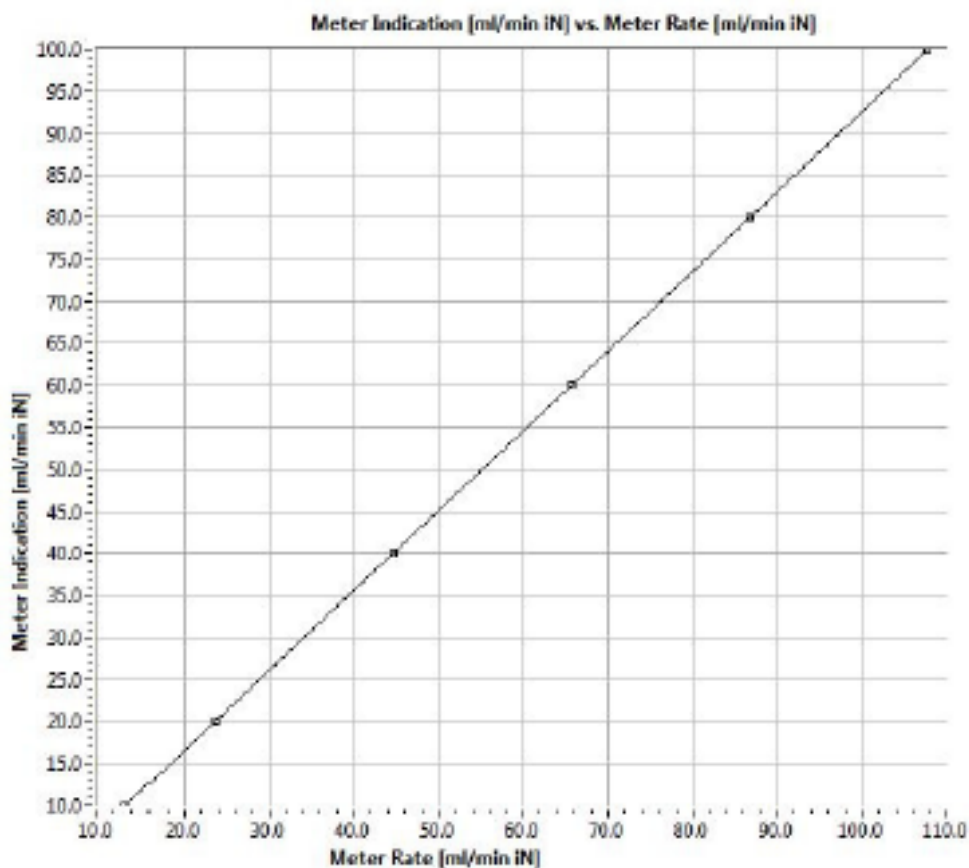
MEASUREMENT UNCERTAINTY:

The relative expanded measurement uncertainty corresponding to the measured "Meter Rate" is 0,36%*.
 *) This value reflects the expanded measurement uncertainty derived from the standard measurement uncertainty by multiplying with the coverage factor $k = 2$. It has been determined according to DAkkS-DKD-3. The value of the measured quantity lies within the assigned interval with a confidence level of 95%.

NOTES:

Calibration, Air(N2), 0-100 ml/min IN

CALIBRATION GRAPH:



File Name: T47190_002-22143 Date: 01.09.2015

International Recognition of DAkkS Calibration Certificates:

The Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of Calibration Certificates. Further signatories from inside and outside of Europe can be found on the websites of EA (www.european-accreditation.org) and ILAC (www.ilac.org).

Anexo V – Certificado da Mistura de Calibração de CO



CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO Certificate of Calibration

Número: 695802-a
Number

Página 1 de 3 páginas
Page 1 de 3 pages

PK CO-E

(*) As actividades assinaladas não estão abrangidas pela acreditação ENAC

AL AIR LIQUIDE ESPAÑA, S.A.
Centro de Produção de Gases Especiais
C/San Norberto nº 23
VILLAVERDE ALTO
28021 MADRID



OBJECTO: Mistura gaseosa de Monóxido de Carbono em Nitrogênio
Item

MARCA: A.L. AIR LIQUIDE ESPAÑA S.A.
Mark

MODELO: B-10
Model

IDENTIFICAÇÃO: EHNYYG
Identification

SOLICITANTE: Sr. Paulo Gomes
Applicant
SONDARLAB LDA.
RUA GOA 2º ANDAR BLOCO C E 20 3830-702 GAFANHA DA NAZARÉ

DATA DE CALIBRAÇÃO: 01/08/2014
Date of calibration

Assinatura/s autorizado/s
Authorized signatory/ies

Data de emissão: 20/10/2014
Date of issue



Responsável Técnico: Aránzazu Oca

Este certificado é emitido de acordo com as condições da acreditação definidas pela ENAC que comprovou as capacidades de medida do laboratório e sua rastreabilidade a padrões nacionais ou internacionais.

ENAC é signatário do Acordo de Reconhecimento Mútuo (MLA) de calibração de European Cooperation for Accreditation (EA) e de International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC).*

Este certificado não poderá ser reproduzido total ou parcialmente sem a aprovação por escrito do laboratório emissor.

This certificate is issued in accordance with the conditions of accreditation granted by ENAC which has assessed the measurement capability of the laboratory and its traceability to national or international standards. ENAC is one of the signatories of the Multilateral Agreement of the European Cooperation for Accreditation (EA) and the International Laboratories Accreditation Cooperation (ILAC)

This certificate may not be partially reproduced, except with the prior written permission of the issuing laboratory.

MC23/02.IMP1

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO



Número: 695802-a

Página 2 de 3 páginas

(*) As actividades assinaladas não estão abrangidas pela acreditação ENAC

I. MÉTODO DE CALIBRAÇÃO

Medida de concentração realizada sobre o analisador calibrado, ajustado e verificado com padrões que tem garantido o seu registro por laboratórios reconhecidos por entidades autorizadas do Acordo Multilateral da EA em matéria de calibração.

Procedimento Técnico de Calibração: PTC/001.

II. CONDIÇÕES AMBIENTAIS

| | | | | |
|----------------------|------|---|----|------|
| TEMPERATURA: | 26,1 | ± | 1 | °C |
| UMIDADE: | 38,9 | ± | 6 | % |
| PRESSAO ATMOSFÉRICA: | 950 | ± | 15 | mbar |

III. RESULTADO DA CALIBRAÇÃO

| COMPONENTE | CONCENTRAÇÃO | INCERTEZA (**) | |
|------------|---------------------------------|-------------------------------|----------|
| | | ABSOLUTA | RELATIVA |
| CO | $199,94 \times 10^{-6}$ mol/mol | $1,26 \times 10^{-5}$ mol/mol | 0,63% |
| N2 | RESTO | | |

(**) A incerteza estabelecida foi calculada considerando as contribuições dos padrões do método de calibração das condições ambientais e equipe empregada na calibração.

A incerteza propagada de medida se obteve multiplicando a incerteza típica da medida pelo factor de cobertura $K = 2$ que, para uma distribuição Normal, corresponde a uma probabilidade de cobertura de aproximadamente 95 %.

A incerteza típica de medição determinou-se segundo o documento EA 4/02

Os resultados contidos neste certificado referem-se ao momento e condições em que se obtiveram as medidas.

MC23/02.IMP 1

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO



Número: 685802-a

Página 3 de 3 páginas

(*) As actividades assinaladas não estão abarcadas pela acreditação ENAC

IV. OBSERVAÇÕES E DESVIAÇÕES AO PROCEDIMENTO (*)

Este certificado sustituye al emitido el 4-8-2014 por corrección en el nombre del cliente.

V. INFORMAÇÕES DE INTERESSES PARA O USUÁRIO (*)

CARACTERÍSTICAS DA MISTURA:

MISTURA TÓXICA: NAO

MISTURA INFLAMAVÉL: NAO

DATA DE SEGUURAÇÃO Nº: MSDS019A088A-1

CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO E USO DA MISTURA:

PRESSAO A 15 °C: 150 Bar

ESTADO FÍSICO A 15 °C: GAS

TEMPERATURA DE UTILIZAÇÃO: -10, + 50 °C

LIMITE DE UTILIZAÇÃO: 10 % DA CARGA

LIMITE DE GARANTIA: 3 anos

MC23/02.IMP1

Anexo VI – Sensor de Temperatura LM35 e Humidade Relativa HIH-4000

LM35 Precision Centigrade Temperature Sensors

FEATURES

- Calibrated Directly in ° Celsius (Centigrade)
- Linear + 10 mV/°C Scale Factor
- 0.5°C Ensured Accuracy (at +25°C)
- Rated for Full -55°C to +150°C Range
- Suitable for Remote Applications
- Low Cost Due to Wafer-Level Trimming
- Operates from 4 to 30 V
- Less than 60-µA Current Drain
- Low Self-Heating, 0.08°C in Still Air
- Nonlinearity Only ±¼°C Typical
- Low Impedance Output, 0.1 Ω for 1 mA Load

DESCRIPTION

The LM35 series are precision integrated-circuit temperature sensors, with an output voltage linearly proportional to the Centigrade temperature. Thus the LM35 has an advantage over linear temperature sensors calibrated in ° Kelvin, as the user is not required to subtract a large constant voltage from the output to obtain convenient Centigrade scaling. The LM35 does not require any external calibration or trimming to provide typical accuracies of ±¼°C at room temperature and ±½°C over a full -55°C to +150°C temperature range. Low cost is assured by trimming and calibration at the wafer level. The low output impedance, linear output, and precise inherent calibration of the LM35 make interfacing to readout or control circuitry especially easy. The device is used with single power supplies, or with plus and minus supplies. As the LM35 draws only 60 µA from the supply, it has very low self-heating of less than 0.1°C in still air. The LM35 is rated to operate over a -55°C to +150°C temperature range, while the LM35C is rated for a -40°C to +110°C range (-10° with improved accuracy). The LM35 series is available packaged in hermetic TO transistor packages, while the LM35C, LM35CA, and LM35D are also available in the plastic TO-92 transistor package. The LM35D is also available in an 8-lead surface-mount small-outline package and a plastic TO-220 package.

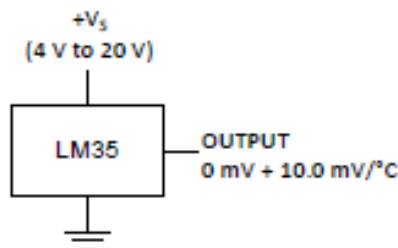
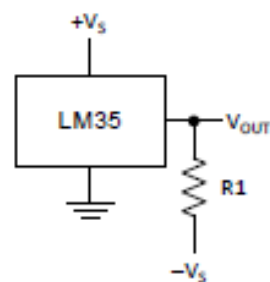



Figure 1. Basic Centigrade Temperature Sensor (+2°C to +150°C)



Choose $R_1 = -V_S / 50 \mu\text{A}$
 $V_{\text{OUT}} = 1500 \text{ mV at } 150^\circ\text{C}$
 $V_{\text{OUT}} = 250 \text{ mV at } 25^\circ\text{C}$
 $V_{\text{OUT}} = -550 \text{ mV at } -55^\circ\text{C}$

Figure 2. Full-Range Centigrade Temperature Sensor

 Please be aware that an important notice concerning availability, standard warranty, and use in critical applications of Texas Instruments semiconductor products and disclaimers thereto appears at the end of this data sheet. All trademarks are the property of their respective owners.

PRODUCTION DATA Information is current as of publication date. Products conform to specifications per the terms of the Texas Instruments standard warranty. Production processing does not necessarily include testing of all parameters.

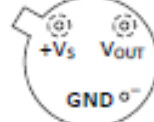
Copyright © 1999–2013, Texas Instruments Incorporated



These devices have limited built-in ESD protection. The leads should be shorted together or the device placed in conductive foam during storage or handling to prevent electrostatic damage to the MOS gates.

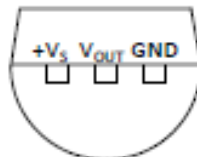
CONNECTION DIAGRAMS

**METAL CAN PACKAGE
TO (NDV)**

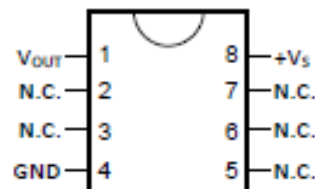


Case is connected to negative pin (GND)

**PLASTIC PACKAGE
TO-82 (LP)
BOTTOM VIEW**

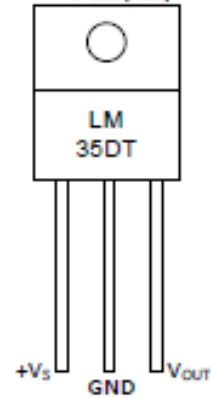


**SMALL-OUTLINE MOLDED PACKAGE
SOIC-8 (D)
TOP VIEW**



N.C. = No connection

**PLASTIC PACKAGE
TO-220 (NEB)**



Tab is connected to the negative pin (GND).

NOTE: The LM35DT pinout is different than the discontinued LM35DP

ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS⁽¹⁾⁽²⁾

| | | MIN | MAX | UNIT |
|--|--|--------------------------|------|------|
| Supply voltage | | -0.2 | 35 | V |
| Output voltage | | -1 | 6 | V |
| Output current | | | 10 | mA |
| Electrostatic discharge (ESD) susceptibility ⁽³⁾ | | | 2500 | V |
| Storage temperature | TO Package | -60 | 180 | °C |
| | TO-92 Package | -60 | 150 | |
| | TO-220 Package | -65 | 150 | |
| | SOIC-8 Package | -65 | 150 | |
| Lead temperature | TO Package (soldering, 10 seconds) | | 300 | °C |
| | TO-92 and TO-220 Package (soldering, 10 seconds) | | 260 | |
| | SOIC Package | Infrared (15 seconds) | 220 | |
| | | Vapor phase (60 seconds) | 215 | |
| Specified operating temperature range: T_{MIN} to T_{MAX} ⁽⁴⁾ | LM35, LM35A | -55 | 150 | °C |
| | LM35C, LM35CA | -40 | 110 | |
| | LM35D | 0 | 100 | |

- (1) If Military/Aerospace specified devices are required, please contact the Texas Instruments Sales Office/ Distributors for availability and specifications.
- (2) Absolute Maximum Ratings indicate limits beyond which damage to the device may occur. DC and AC electrical specifications do not apply when operating the device beyond its rated operating conditions. See [Note 1](#).
- (3) Human body model, 100 pF discharged through a 1.5-k Ω resistor.
- (4) Thermal resistance of the TO-46 package is 400°C/W, junction to ambient, and 24°C/W junction to case. Thermal resistance of the TO-92 package is 180°C/W junction to ambient. Thermal resistance of the small outline molded package is 220°C/W junction to ambient. Thermal resistance of the TO-220 package is 90°C/W junction to ambient. For additional thermal resistance information see table in the [APPLICATIONS](#) section.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS⁽¹⁾⁽²⁾

| PARAMETER | TEST CONDITIONS | LM35A | | | LM35CA | | | UNITS (MAX.) |
|--|--|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
| | | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | |
| Accuracy ⁽⁵⁾ | $T_A = 25^\circ\text{C}$ | ± 0.2 | ± 0.5 | | ± 0.2 | ± 0.5 | | °C |
| | $T_A = -10^\circ\text{C}$ | ± 0.3 | | | ± 0.3 | | ± 1 | |
| | $T_A = T_{MAX}$ | ± 0.4 | ± 1 | | ± 0.4 | ± 1 | | |
| | $T_A = T_{MIN}$ | ± 0.4 | ± 1 | | ± 0.4 | | ± 1.5 | |
| Nonlinearity ⁽⁶⁾ | $T_{MIN} \leq T_A \leq T_{MAX}$ | ± 0.18 | | ± 0.35 | ± 0.16 | | ± 0.8 | °C |
| Sensor gain (average slope) | $T_{MIN} \leq T_A \leq T_{MAX}$ | +10 | +8.8, +10.1 | | +10 | | +8.8, +10.1 | mV/°C |
| Load regulation ⁽⁷⁾ $0 \leq I_L \leq 1 \text{ mA}$ | $T_A = 25^\circ\text{C}$ | ± 0.4 | ± 1 | | ± 0.4 | ± 1 | | mV/mA |
| | $T_{MIN} \leq T_A \leq T_{MAX}$ | ± 0.6 | | ± 8 | ± 0.6 | | ± 8 | |
| Line regulation ⁽⁷⁾ | $T_A = 25^\circ\text{C}$ | ± 0.01 | ± 0.05 | | ± 0.01 | ± 0.05 | | mV/V |
| | $4 \text{ V} \leq V_S \leq 30 \text{ V}$ | ± 0.02 | | ± 0.1 | ± 0.02 | | ± 0.1 | |

- (1) Unless otherwise noted, these specifications apply: $-55^\circ\text{C} \leq T_J \leq 150^\circ\text{C}$ for the LM35 and LM35A; $-40^\circ\text{C} \leq T_J \leq 110^\circ\text{C}$ for the LM35C and LM35CA; and $0^\circ\text{C} \leq T_J \leq 100^\circ\text{C}$ for the LM35D. $V_S = 5 \text{ Vdc}$ and $I_{LOAD} = 50 \mu\text{A}$, in the circuit of [Figure 2](#). These specifications also apply from $+2^\circ\text{C}$ to T_{MAX} in the circuit of [Figure 1](#). Specifications in boldface apply over the full rated temperature range.
- (2) Specifications in boldface apply over the full rated temperature range.
- (3) Tested Limits are ensured and 100% tested in production.
- (4) Design Limits are ensured (but not 100% production tested) over the indicated temperature and supply voltage ranges. These limits are not used to calculate outgoing quality levels.
- (5) Accuracy is defined as the error between the output voltage and 10 mV/°C times the case temperature of the device, at specified conditions of voltage, current, and temperature (expressed in °C).
- (6) Nonlinearity is defined as the deviation of the output-voltage-versus-temperature curve from the best-fit straight line, over the rated temperature range of the device.
- (7) Regulation is measured at constant junction temperature, using pulse testing with a low duty cycle. Changes in output due to heating effects can be computed by multiplying the internal dissipation by the thermal resistance.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS⁽¹⁾⁽²⁾ (continued)

| PARAMETER | TEST CONDITIONS | LM35A | | | LM35CA | | | UNITS (MAX.) |
|--|--|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | |
| Quiescent current ⁽⁸⁾ | $V_B = 5\text{ V}, 25^\circ\text{C}$ | 56 | 67 | | 56 | 67 | | μA |
| | $V_B = 5\text{ V}$ | 106 | | 131 | 81 | | 114 | |
| | $V_B = 30\text{ V}, 25^\circ\text{C}$ | 56.2 | 68 | | 56.2 | 68 | | |
| | $V_B = 30\text{ V}$ | 106.6 | | 133 | 81.6 | | 118 | |
| Change of quiescent current ⁽⁷⁾ | $4\text{ V} \leq V_B \leq 30\text{ V}, 25^\circ\text{C}$ | 0.2 | 1 | | 0.2 | 1 | | μA |
| | $4\text{ V} \leq V_B \leq 30\text{ V}$ | 0.6 | | 2 | 0.6 | | 2 | |
| Temperature coefficient of quiescent current | | +0.38 | | +0.6 | +0.38 | | +0.6 | $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$ |
| Minimum temperature for rate accuracy | In circuit of Figure 1, $I_L = 0$ | +1.5 | | +2 | +1.5 | | +2 | $^\circ\text{C}$ |
| Long term stability | $T_J = T_{\text{MAX}}$, for 1000 hours | ± 0.08 | | | ± 0.08 | | | $^\circ\text{C}$ |

(8) Quiescent current is defined in the circuit of Figure 1.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS⁽¹⁾⁽²⁾

| PARAMETER | TEST CONDITIONS | LM35 | | | LM35C, LM35D | | | UNITS (MAX.) |
|---|---|------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | |
| Accuracy, LM35, LM35C ⁽⁵⁾ | $T_A = 25^\circ\text{C}$ | ± 0.4 | ± 1 | | ± 0.4 | ± 1 | | $^\circ\text{C}$ |
| | $T_A = -10^\circ\text{C}$ | ± 0.5 | | | ± 0.5 | | ± 1.5 | |
| | $T_A = T_{\text{MAX}}$ | ± 0.8 | ± 1.5 | | ± 0.8 | | ± 1.5 | |
| | $T_A = T_{\text{MIN}}$ | ± 0.8 | | ± 1.5 | ± 0.8 | | ± 2 | |
| Accuracy, LM35D ⁽⁵⁾ | $T_A = 25^\circ\text{C}$ | | | | ± 0.6 | ± 1.5 | | $^\circ\text{C}$ |
| | $T_A = T_{\text{MAX}}$ | | | | ± 0.9 | | ± 2 | |
| | $T_A = T_{\text{MIN}}$ | | | | ± 0.9 | | ± 2 | |
| Nonlinearity ⁽⁶⁾ | $T_{\text{MIN}} \leq T_A \leq T_{\text{MAX}}$ | ± 0.8 | | ± 0.6 | ± 0.2 | | ± 0.6 | $^\circ\text{C}$ |
| Sensor gain (average slope) | $T_{\text{MIN}} \leq T_A \leq T_{\text{MAX}}$ | +10 | +8.8, +10.2 | | +10 | | +8.8, +10.2 | $\text{mV}/^\circ\text{C}$ |
| Load regulation ⁽⁷⁾ $0 \leq I_L \leq 1\text{ mA}$ | $T_A = 25^\circ\text{C}$ | ± 0.4 | ± 2 | | ± 0.4 | ± 2 | | mV/mA |
| | $T_{\text{MIN}} \leq T_A \leq T_{\text{MAX}}$ | ± 0.6 | | ± 6 | ± 0.6 | | ± 6 | |
| Line regulation ⁽⁷⁾ | $4\text{ V} \leq V_B \leq 30\text{ V}$ | ± 0.01 | ± 0.1 | | ± 0.01 | ± 0.1 | | mV/V |

(1) Unless otherwise noted, these specifications apply: $-55^\circ\text{C} \leq T_J \leq 150^\circ\text{C}$ for the LM35 and LM35A; $-40^\circ\text{C} \leq T_J \leq 110^\circ\text{C}$ for the LM35C and LM35CA; and $0^\circ\text{C} \leq T_J \leq 100^\circ\text{C}$ for the LM35D. $V_B = 5\text{ Vdc}$ and $I_{\text{LOAD}} = 50\ \mu\text{A}$, in the circuit of Figure 2. These specifications also apply from $+2^\circ\text{C}$ to T_{MAX} in the circuit of Figure 1. Specifications in boldface apply over the full rated temperature range.

(2) Specifications in boldface apply over the full rated temperature range.

(3) Tested Limits are ensured and 100% tested in production.

(4) Design Limits are ensured (but not 100% production tested) over the indicated temperature and supply voltage ranges. These limits are not used to calculate outgoing quality levels.

(5) Accuracy is defined as the error between the output voltage and $10\text{ mV}/^\circ\text{C}$ times the case temperature of the device, at specified conditions of voltage, current, and temperature (expressed in $^\circ\text{C}$).

(6) Nonlinearity is defined as the deviation of the output-voltage-versus-temperature curve from the best-fit straight line, over the rated temperature range of the device.

(7) Regulation is measured at constant junction temperature, using pulse testing with a low duty cycle. Changes in output due to heating effects can be computed by multiplying the internal dissipation by the thermal resistance.

ELECTRICAL CHARACTERISTICS⁽¹⁾⁽²⁾ (continued)

| PARAMETER | TEST CONDITIONS | LM35 | | | LM35C, LM35D | | | UNITS (MAX.) |
|--|--|------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | TYP | TESTED LIMIT ⁽³⁾ | DESIGN LIMIT ⁽⁴⁾ | |
| Quiescent current ⁽⁸⁾ | $V_D = 5\text{ V}, 25^\circ\text{C}$ | 56 | 80 | | 56 | 80 | | μA |
| | $V_D = 5\text{ V}$ | 106 | | 168 | 81 | | 138 | |
| | $V_D = 30\text{ V}, 25^\circ\text{C}$ | 56.2 | 82 | | 56.2 | 82 | | |
| | $V_D = 30\text{ V}$ | 106.6 | | 181 | 81.6 | | 141 | |
| Change of quiescent current ⁽⁹⁾ | $4\text{ V} \leq V_D \leq 30\text{ V}, 25^\circ\text{C}$ | 0.2 | 2 | | 0.2 | 2 | | μA |
| | $4\text{ V} \leq V_D \leq 30\text{ V}$ | 0.6 | | 3 | 0.6 | | 3 | |
| Temperature coefficient of quiescent current | | +0.38 | | +0.7 | +0.38 | | +0.7 | $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$ |
| Minimum temperature for rate accuracy | In circuit of Figure 1, $I_L = 0$ | +1.5 | | -2 | +1.5 | | -2 | $^\circ\text{C}$ |
| Long term stability | $T_J = T_{MAX}$ for 1000 hours | ± 0.08 | | | ± 0.08 | | | $^\circ\text{C}$ |

(8) Quiescent current is defined in the circuit of Figure 1.

(9) Regulation is measured at constant junction temperature, using pulse testing with a low duty cycle. Changes in output due to heating effects can be computed by multiplying the internal dissipation by the thermal resistance.

HIH-4000 Series

Humidity Sensors



DESCRIPTION

The HIH-4000 Series Humidity Sensors are designed specifically for high volume OEM (Original Equipment Manufacturer) users.

Direct input to a controller or other device is made possible by this sensor's near linear voltage output. With a typical current draw of only 200 μ A, the HIH-4000 Series is often ideally suited for low drain, battery operated systems.

Tight sensor interchangeability reduces or eliminates OEM production calibration costs. Individual sensor calibration data is available.

FEATURES

- Molded thermoset plastic housing
- Near linear voltage output vs % RH
- Laser trimmed interchangeability
- Low power design
- Enhanced accuracy
- Fast response time
- Stable, low drift performance
- Chemically resistant

The HIH-4000 Series delivers instrumentation-quality RH (Relative Humidity) sensing performance in a competitively priced, solderable SIP (Single In-line Package).

Available in two lead spacing configurations, the RH sensor is a laser trimmed, thermoset polymer capacitive sensing element with on-chip integrated signal conditioning.

The sensing element's multilayer construction provides excellent resistance to most application hazards such as wetting, dust, dirt, oils and common environmental chemicals.

POTENTIAL APPLICATIONS

- Refrigeration equipment
- HVAC (Heating, Ventilation and Air Conditioning) equipment
- Medical equipment
- Drying
- Metrology
- Battery-powered systems
- OEM assemblies

HIH-4000 Series

Table 1. Performance Specifications (At 5 Vdc supply and 25 °C [77 °F] unless otherwise noted.)

| Parameter | Minimum | Typical | Maximum | Unit | Specific Note |
|--|--|---------------|----------|--------|---------------|
| Interchangeability (first order curve) | - | - | - | - | - |
| 0% RH to 59% RH | -5 | - | 5 | % RH | - |
| 60% RH to 100% RH | -8 | - | 8 | % RH | - |
| Accuracy (best fit straight line) | -3.5 | - | +3.5 | % RH | 1 |
| Hysteresis | - | 3 | - | % RH | - |
| Repeatability | - | ±0.5 | - | % RH | - |
| Settling time | - | - | 70 | ms | - |
| Response time (1/e in slow moving air) | - | 5 | - | s | - |
| Stability (at 50% RH) | - | 1.2 | - | % RH | - |
| Voltage supply | 4 | - | 5.8 | Vdc | 2 |
| Current supply | - | 200 | 500 | µA | - |
| Voltage output (1 st order curve fit) | $V_{OUT} = (V_{SUPPLY})0.0062(\text{sensor RH}) + 0.15$, typical at 25 °C | | | | |
| Temperature compensation | True RH = (Sensor RH)/(1.0546 - 0.00216T), T in °C | | | | |
| Output voltage temperature, coefficient at 50% RH, 5 V | - | -4 | - | mV/°C | - |
| Operating temperature | -40[-40] | See Figure 1. | 85[185] | °C[°F] | - |
| Operating humidity | 0 | See Figure 1. | 100 | % RH | 3 |
| Storage temperature | -50[-58] | - | 125[257] | °C[°F] | - |
| Storage humidity | - | See Figure 2. | - | % RH | 3 |

Specific Notes:

- Can only be achieved with the supplied slope and offset.
For HIH-4000-003 and HIH-4000-004 catalog listings only.
- Device is calibrated at 5 Vdc and 25 °C.
- Non-condensing environment.

General Notes:

- Sensor is ratiometric to supply voltage.
- Extended exposure to ≥90% RH causes a reversible shift of 3% RH.
- Sensor is light sensitive. For best performance, shield sensor from bright light.

FACTORY CALIBRATION DATA

HIH-4000 Sensors may be ordered with a calibration and data printout. See Table 2 and the order guide on the back page.

Table 2. Example Data Printout

| | |
|---|---|
| Model | HIH-4000-003 |
| Channel | 92 |
| Wafer | 030996M |
| MRP | 337313 |
| Calculated values at 5 V | |
| V_{OUT} at 0% RH | 0.826 V |
| V_{OUT} at 75.3% RH | 3.198 V |
| Linear output for 3.5% RH accuracy at 25 °C | |
| Zero offset | 0.826 V |
| Slope | 31.483 mV/%RH |
| RH | $(V_{OUT} - \text{zero offset})/\text{slope}$ $(V_{OUT} - 0.826)/0.0315$ |
| Ratiometric response for 0% RH to 100% RH | |
| V_{OUT} | $V_{SUPPLY} (0.1652 \text{ to } 0.7952)$ |

