

Construção e aplicação de um sistema de baixo custo para a monitoração do gás metano na cidade de Bragança

Leonardo Campestrini Furst

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental*

Orientado por
Getúlio Paulo Peixoto Igrejas
Manuel Joaquim Sabença Feliciano
Laercio Mantovani Frare

Bragança
2017

Construção e aplicação de um sistema de baixo custo para a monitoração do gás metano na cidade de Bragança

Leonardo Campestrini Furst

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental*

Orientado por
Getúlio Paulo Peixoto Igrejas
Manuel Joaquim Sabença Feliciano
Laercio Mantovani Frare

Bragança

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me confiou a vida e permitiu que eu chegasse até esse ponto. Aos meus pais Elmar Georg Furst e Lurdes Maria Furst que me guiaram e me apoiaram durante toda minha vida e aos meus irmãos Eduardo, Schirley e Patrícia que se tornaram meus alicerces e minha inspiração.

Em especial, agradeço aos professores Getúlio Paulo Peixoto Igrejas, Manuel Joaquim Sabeça Feliciano e Laercio Mantovani Frare, que me orientaram no decorrer da tese, motivando o desenvolvimento e avanço da pesquisa e que além de grandes professores tornaram-se grandes amigos.

Às pessoas que se tornaram minha família durante o tempo de mestrado, Aline Cavalli, Mateus Mestriner Pituco e Paula Verônica Remor, agradeço por todos os momentos vividos, todo apoio recebido e todos os copos bebidos.

À empresa Envienergy que disponibilizou o equipamento necessário para o ensaio de calibração do sensor; ao Professor José António Correia Silva e a Adriano Henrique pela assistência durante os ensaios em laboratório; ao FabLab IPB Impressão 3D, que com seus recursos técnicos auxiliaram na fabricação do invólucro de madeira para o projeto e a Jonas Queiroz por todo apoio durante o desenvolvimento da tese.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que de alguma maneira me ajudaram durante meu período acadêmico.

A todos vós minha sincera gratidão.

The language of experiment is more authoritative than any reasoning: facts can destroy our ratiocination—not vice versa (Alessandro Volta).

A linguagem da experiência tem mais autoridade do que qualquer raciocínio: factos podem destruir o nosso raciocínio - o contrário, não (Alessandro Volta).

RESUMO

O metano é o maior constituinte do gás natural, cujo transporte no ambiente urbano é realizado por uma extensa rede de condutas subterrâneas, as quais podem apresentar fugas em virtude dos inúmeros acessórios pneumáticos e da inúmeras ligações. Estas fugas, além de representarem uma perda económica para as companhias de distribuição de gás, podem ocasionar graves acidentes envolvendo incêndios e explosões. Ressalta-se também, que o metano é um dos principais gases de efeito de estufa e a sua concentração na atmosfera cresceu rapidamente nos últimos séculos, decorrente principalmente de atividades antropogénicas. Assim, o desenvolvimento de sistemas de baixo custo, elevada precisão e dimensões reduzidas para monitorização de gás metano *in situ* e em tempo real, torna-se economicamente atrativo em comparação com os robustos analisadores de gás. Neste estudo realizou-se o desenvolvimento e aplicação de um sistema capaz de medir baixas concentrações de metano a partir do uso do sensor de metano TGS2600 - baseado na tecnologia de semicondutores de óxido metálico. A aplicação assentou sobre a plataforma de código aberto Arduino Mega, reunindo também um sensor de pressão atmosférica; um sensor de temperatura e humidade relativa do ar; um módulo GPRS / GPS / GSM para geolocalização e envio dos dados; um ventilador para transporte do ar ao sensor; um módulo micro SD para armazenamento de dados e um ecrã LCD para visualização das medições realizadas em tempo real. O trabalho descreve também a calibração do sensor de metano, a qual demonstrou tratar de um sensor de boa precisão, capaz de detetar variações de metano na gama entre 6,2 ppm e 744 ppm. Realizaram-se também testes preliminares num estábulo de pequenos ruminantes, os quais permitiram observar a resposta do sensor ao metano na presença e ausência dos animais. Verificou-se também a dependência do sensor em relação às variáveis ambientais de temperatura e humidade relativa do ar. Para anular tal dependência, construiu-se um modelo de correção, baseado nas especificações técnicas do sensor, e que se mostrou extremamente necessário para a aquisição de dados fiáveis. Definido o modelo de correção, o sistema foi utilizado para medição de metano próximo a rede de distribuição de gás natural da cidade de Bragança. Embora nos ensaios não tenham identificado nenhum vazamento de metano, o sistema de medição mostrou ser uma solução promissora, facilmente implantável e de baixo custo para detectar metano em baixas concentrações que podem ser exploradas em outros cenários e domínios.

Palavras-chave: Sensor de gás; Baixo custo; Monitorização; Fugas de metano.

ABSTRACT

Methane is the largest constituent of natural gas, transported in the urban environment by an extensive network of underground pipelines, which may leak due to the numerous pneumatic accessories and fittings. These leakages, besides representing an economic loss to the gas distribution companies, may cause serious accidents involving fires and explosions. Methane is also one of the main greenhouse gases and its concentration in the atmosphere has grown quickly in the last centuries, mainly due to the anthropogenic activities. Therefore, the development of a low-cost, high-accuracy and small-scale tools and systems are attractive for on-site methane gas monitoring in opposition to the robust gas analyzers. In this work, it was carried out the development and application of a system capable to measuring low concentrations of methane through the use of the TGS260 – a metal oxide semiconductors based sensor. The application was based on the open source platform Arduino Mega, including an atmospheric pressure module; a temperature and relative humidity module; a GPRS/GPS/GSM module for data transfer; a simple DC fan for circulating air to the sensor; a micro SD card module for data storage and an LCD screen for visualization of the measurements in real time. Prior to the application of the system, a calibration of the methane sensor was performed, in which a good accuracy was observed, being able to detect methane variations ranging from 6.2 ppm to 744 ppm. Several preliminary tests were also performed in a small ruminant barn, allow to observe the behavior of the sensor to the methane gas in the presence and absence of the animals, and its dependence to environmental variables, like temperature and relative humidity. In order to eliminate such dependence, a correction model was developed, based on the technical specifications of the sensor, which proved extremely necessary for the acquisition of reliable data. Once the correction model is defined, the monitoring system was applied to measure methane near the natural gas distribution network of Bragança's city. Although in the experiments no methane leakage was identified, the metering system showed to be a promising, easily deployable and low cost solution to detect methane at low concentrations that can be exploited in other scenarios and domains.

Keywords: Gas sensor; Low cost; Monitoring; Methane leaks.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA.....	1
1.2	OBJETIVOS.....	2
1.3	ESTRUTURA DA TESE.....	3
2	GÁS NATURAL	5
2.1	DEFINIÇÃO E COMPOSIÇÃO	5
2.2	FORMAÇÃO DO GÁS NATURAL	5
2.3	RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL.....	6
2.3.1	Gás não-associado.....	6
2.3.2	Gás associado.....	6
2.3.3	Gás não convencional.....	6
2.4	METANO	7
2.4.1	Caracterização	7
2.4.2	Ciclo do metano	7
2.4.3	Impactes ambientais do metano	11
2.4.3.1	Potencial de aquecimento global	11
2.4.3.2	Potencial de formação do ozono troposférico.....	11
2.5	PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÕES DE METANO NO SETOR DE GÁS NATURAL... 12	
2.5.1	Exploração e pré-produção.....	15
2.5.2	Descarga de Líquidos	15
2.5.3	Controladores Pneumáticos.....	16
2.5.4	Recolha e Processamento	16
2.5.5	Transmissão e Armazenamento.....	17
2.6	DISTRIBUIÇÃO DO GÁS NATURAL.....	17
2.7	SITUAÇÃO PORTUGUESA	19
3	TECNOLOGIA EM SENSORES DE GASES	23
3.1	SENSORES SEMICONDUTORES	24
3.2	SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	25
3.3	SENSORES ÓTICOS	26
3.4	SENSORES ACÚSTICOS DE ONDAS SUPERFICIAIS (SAW).....	28
3.5	SENSORES CATALÍTICOS	28
3.6	EQUIPAMENTOS DE DETEÇÃO DE METANO DISPONÍVEIS NO MERCADO	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31

4.1	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO	31
4.1.1	Controlador	32
4.1.2	Sensor de temperatura e humidade.....	33
4.1.3	Sensor de pressão barométrica	34
4.1.4	Sensor de metano	35
4.1.5	Módulo GPRS / GSM / GPS	38
4.1.6	Módulo micro SD.....	39
4.1.7	Ventilador.....	40
4.1.8	Ecrã LCD	40
4.1.9	Alimentação	40
4.1.10	Evolução da estrutura do sistema	41
4.2	CALIBRAÇÃO DO SISTEMA.....	44
4.3	PROCESSAMENTO DE SINAL	48
4.3.1	Conversão do sinal analógico.....	48
4.3.2	Determinação da resistência em ar livre (R_0)	48
4.3.3	Correção de temperatura e humidade relativa do ar	49
4.4	ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE MEDIÇÃO DE METANO	52
4.4.1	Ensaio preliminares	52
4.4.2	Monitorização de metano em ambiente urbano.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	COMPORTAMENTO DO SENSOR AO LONGO DO TEMPO	57
5.2	CONCENTRAÇÕES DE METANO EM ESPAÇOS PARA ANIMAIS.....	58
5.3	CONCENTRAÇÕES DE METANO EM AMBIENTES URBANOS	62
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
	ANEXO A.....	79
	ANEXO B.....	80
	ANEXO C.....	81
	ANEXO D.....	83
	ANEXO E.....	84
	ANEXO F	97
	ANEXO G	98

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APA.....	Agência Portuguesa do Ambiente
Arduino IDE.....	<i>Arduino Integrated Development Environment</i>
EDA.....	<i>Electronic Design Automation</i>
EPA.....	<i>Environmental Protection Agency</i>
GWP.....	<i>Global Warming Potential</i>
INERPA.....	Inventário Nacional de Emissões Antropogénicas por Fontes e Remoção por Sumidouros de Poluentes Atmosféricos
IPCC.....	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
NDIR.....	<i>Nondispersive Infrared</i>
PCB.....	<i>Printed Circuit Board</i>
SAW.....	<i>Surface Acoustic Wave</i>
SNIERPA.....	Sistema Nacional de Inventário de Emissões por Fontes e Remoção por Sumidouros de Poluentes Atmosféricos
TDLAS.....	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo do metano.	8
Figura 2-Principais fontes de emissão de metano atmosférico.	9
Figura 3 - Sumidouros do metano.	10
Figura 4 - Cadeia de produção do gás natural e principais fontes de emissão.	14
Figura 5 - Sistema de distribuição de gás natural.	18
Figura 6 - Emissões de metano em Portugal.	20
Figura 7 – Emissões globais de Metano para Espanha e Alemanha.	20
Figura 8 – Arquitectura do sistema de medição.	31
Figura 9 - Arduino Mega.	32
Figura 10 - Sensor de temperatura e humidade.	34
Figura 11 - Sensor barométrico.	34
Figura 12 - Características do sensor de metano TGS2600.	36
Figura 13 – Circuito básico de condicionamento do sensor de metano TGS2600.	36
Figura 14 - Circuito de condicionamento dos sensores TGS2611 e TGS6811.	37
Figura 15 - Módulo SIM808.	38
Figura 16 – Visualização da plataforma ThingSpeak.	39
Figura 17 - Módulo micro SD.	39
Figura 18 - Sistema de ventilação para circulação do ar implementado.	40
Figura 19- Dependência da tensão da resistência de aquecimento.	41
Figura 20 – Sistema estático de medição de gás metano.	42
Figura 21 – Sistema portátil de medição de gás metano.	43
Figura 22 - Placa de circuito impresso com os sensores e módulos acoplados.	44
Figura 23 - Sistema de calibração utilizado.	45
Figura 24 - Ensaio de calibração do sensor TGS2600 apresentando as variações da resistência do sensor para diferentes concentrações de metano.	45
Figura 25 - Curva de calibração TGS2600 sem a correção em relação à temperatura e humidade relativa do ar.	46
Figura 26 - Curva de calibração TGS2600 com a correção em relação a temperatura e humidade relativa do ar.	47
Figura 27 – Curvas de dependência de R_s/R_0 para diferentes temperaturas e humidades relativas do ar.	50

Figura 28 - Multiplas curva de dependência de R_s/R_0 em relação à temperatura e humidade relativa do ar.	51
Figura 29 – Estabulo de ovinos (esquerda) e cama de palha (direita).	52
Figura 30- Pontos de amostragem na Zona Histórica de Bragança com identificação das diferentes amostragens realizadas.	54
Figura 31 - Pontos de amostragem na Avenida das Forças Armadas com a identificação das diferentes amostragens realizadas.	54
Figura 32 - Pontos de amostragem no Bairro da Misericórdia.	55
Figura 33 - Evolução da resposta dos sensores ao longo de 24 horas em ambiente fechado livre de fontes de metano e monóxido de carbono.	57
Figura 34 - Evolução da resposta dos sensores ao longo de 7 dias em ambiente fechado livre de fontes de metano e monóxido de carbono.	58
Figura 35 - Ensaio TGS2600 dia 20 de abril realizado no estábulo de pequenos ruminantes da Escola Superior de Agrária.	59
Figura 36 – Ensaio do dia 21 de abril realizado no estábulo de pequenos ruminantes da Escola Superior de Agrária, apresentando a evolução do sinal de todos os sensores ao longo dos ciclos de amostragem e a concentração de metano medida pelo sensor TGS2600.	60
Figura 37 Concentração de metano medida pelo TGS2600 no dia 15 de maio no ensaio conduzido no estábulo de pequenos ruminantes da Escola Superior de Agrária.	62
Figura 38 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na zona histórica de Bragança no dia 05/10/2017.	63
Figura 39 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na zona histórica de Bragança no dia 06/10/2017.	64
Figura 40 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na zona histórica de Bragança no dia 07/10/2017.	64
Figura 41 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na Avenida das Forças Armadas no dia 09/10/2017.	65
Figura 42 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na Avenida das Forças Armadas no dia 11/10/2017.	66
Figura 43 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas no Bairro da Misericórdia no dia 15/10/2017.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do gás natural.	5
Tabela 2 - Emissões de metano na cadeia de produção de gás natural (valores em Gg).13	
Tabela 3 - Características das aplicações de detecção de metano.	23
Tabela 4 - Princípio de operação dos sensores eletroquímicos.	26
Tabela 5 - Analisadores de gás metano de alta precisão.	29
Tabela 6 - Componentes do sistema.	32
Tabela 7 - Valores típicos de R_s/R_0 em função da temperatura e humidade.	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

Parte do aumento da temperatura média do ar, ocorrido nos últimos duzentos anos, teve como causa o aumento das emissões e, conseqüentemente, a elevação das concentrações na atmosfera dos denominados gases de efeito de estufa, dos quais se destacam o dióxido de carbono (CO_2), o vapor d'água (H_2O), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). Tais gases possuem a característica de absorverem a radiação solar de onda longa e a reemitirem para a superfície terrestre, num fenômeno natural conhecido por efeito de estufa, capaz de manter a temperatura média mundial próxima dos 18°C e sustentar a vida no planeta. No entanto, o excesso desses gases, aumenta a percentagem de radiação que é retida na atmosfera, amplificando o efeito de estufa e elevando a temperatura média mundial (Tremblay *et al.*, 2005; Serreze e Francis, 2006)

Depois do vapor d'água e do dióxido de carbono, o metano situa-se como o terceiro gás mais importante para o efeito de estufa presente na atmosfera (Wuebbles e Hayhoe, 2002; van den Bossche *et al.*, 2017). No período de 1750 a 2011, a concentração de metano na atmosfera passou de 722 ± 25 ppb para 1803 ± 2 ppb, um aumento de aproximadamente 2,5 vezes na concentração global (IPCC, 2014).

Acredita-se que o aumento dos níveis de metano na atmosfera foi causado por atividades antropogênicas, principalmente decorrentes do aumento da criação de ruminantes, das emissões originadas pela extração, processamento e utilização de combustíveis fósseis, da expansão da cultura do arroz e das emissões dos aterros sanitários. Do total de emissões – antropogênicas e naturais – supõe-se que a emissões de metano ligadas a vazamentos na cadeia de produção de combustíveis fósseis e fugas geológicas naturais alcance os 30% (IPCC, 2014).

De entre os combustíveis fósseis mais utilizados - petróleo, carvão mineral e gás natural – aquele que mais se destaca em liberação de metano para a atmosfera é o gás natural, dado que a sua composição consiste maioritariamente em metano. Relativamente a este aspecto foram observadas emissões atmosféricas em todas as etapas de extração, produção, processamento, transporte, distribuição e armazenamento de gás natural (EPA, 2017).

O transporte de gás natural realiza-se principalmente por meio de condutas que podem estar sobre a superfície ou enterradas no solo. Estas condutas estão condicionadas a diversos riscos e o seu rompimento ou fraca estanquicidade pode gerar elevadas perdas económicas e, em situações mais graves, acidentes perigosos com danos consideráveis para pessoas e bens (Parvini e Gharagouzlou, 2015).

A probabilidade de existirem perdas em gasodutos é muito elevada quando se realiza o transporte de fluidos através de longas distâncias, resultado da elevada quantidade de acessórios pneumáticos como válvulas e falanges usadas na rede e que apresentam grande potencial de exibir perdas de gás (Gao *et al.*, 2006).

Para a mensuração da concentração de metano atmosférico devem-se conhecer as características de cada fonte de emissão, de modo a escolher o melhor método técnico e economicamente disponível. No entanto, existe certa dificuldade de medição das fugas originadas nos sistemas de transporte e distribuição de gás natural em virtude das elevadas distâncias percorridas e das variáveis que afetam a amostragem (Rao e Knight, 2017).

O número de trabalhos encontrados na literatura focados no desenvolvimento e aplicação de sensores para determinação da concentração de metano, tem vindo a aumentar nos últimos anos em virtude do interesse existente na criação de sensores que, possam fornecer a mesma precisão e estabilidade de analisadores de gás, mas a um baixo custo e com dimensões reduzidas, para facilitar medições próximas das fontes de emissões. Destes destacam-se os baseados em óxidos metálicos (van den Bossche *et al.*, 2017), baseados no potencial eletroquímico (Sekhar *et al.*, 2016) e baseados em fibra de cristal fotónico (Yang *et al.*, 2016).

No presente trabalho, estudou-se a montagem de um equipamento portátil e de baixo custo para a monitoração do gás metano, baseado num sensor semicondutor de óxido metálico montado sobre a plataforma livre Arduino. Além de fornecer dados da concentração de metano o equipamento integra sensores de humidade relativa, pressão atmosférica e temperatura.

1.2 OBJETIVOS

Os principais objetivos do trabalho foram:

- I. Programação, montagem e calibração de um sistema de medição de concentrações de gás metano e de outros parâmetros físicos da atmosfera;

- II. Aplicação do sistema em várias situações reais, em particular na avaliação dos níveis de metano na cidade de Bragança, nas proximidades da rede de distribuição de gás natural;
- III. Análise da relação entre as possíveis fugas de gás natural e as concentrações de metano amostradas.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho foi estruturado em 6 capítulos. No primeiro capítulo encontra-se o enquadramento da tese, apresentando a contextualização do tema abordado, a relevância do estudo e os objetivos estabelecidos ao longo da investigação.

O capítulo subsequente – 2 – abrange a revisão da literatura sobre o tema, iniciando com uma breve revisão sobre o gás natural e suas características, seguindo depois para a caracterização do metano, seu potencial de aquecimento global e os principais fatores de emissões durante a cadeia de produção do gás natural.

No capítulo 3, são descritas as principais tecnologias de sensores de gás, apresentando o princípio de operação de cada uma delas e suas vantagens e desvantagens.

Ao longo do capítulo 4 são apresentados os sensores e módulos utilizados no trabalho, é feita a sua caracterização, descrevendo a arquitectura geral do sistema desenvolvido. O capítulo também reúne as informações referentes a metodologia, contendo o local de estudo, a calibração do sistema, a coleta e tratamento dos dados.

Avançando na monografia, no capítulo 5, encontra-se a reunião dos resultados obtidos durante os ensaios preliminares e aplicação no perímetro urbano, através da mensuração dos níveis de metano e posterior tratamento dos dados, além disso, os resultados foram analisados e discutidos.

Finalizando a tese, no capítulo 6, são explanadas as considerações finais, abordando os principais aspectos do trabalho e dos resultados obtidos. Adicionalmente são apresentadas sugestões de investigação que podem ser melhoradas ou evoluídas a partir do trabalho apresentado.

2 GÁS NATURAL

2.1 DEFINIÇÃO E COMPOSIÇÃO

O gás natural consiste numa mistura natural de hidrocarbonetos com uma pequena parcela de substâncias inorgânicas (Gallagher, 2006). Na sua composição tem-se maioritariamente o metano, em percentagens superiores a 85%. Pode ainda apresentar outros hidrocarbonetos como o etano, propano, butano e pentano em percentagens inferiores a 10%, além de gases inorgânicos como o dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio, azoto e também traços de árgon, hélio e hidrogénio (Mokhatab *et al.*, 2006; Wang e Economides, 2009). A Tabela 1 apresenta a composição típica do gás natural.

Tabela 1 – Composição do gás natural.

Componente	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH ₄	> 85
Etano	C ₂ H ₆	3 – 8
Propano	C ₃ H ₈	1 – 2
Butano	C ₄ H ₁₀	< 1
Pentano	C ₅ H ₁₂	< 1
Dióxido de carbono	CO ₂	1 – 2
Sulfeto de hidrogénio	H ₂ S	< 1
Azoto	N ₂	1 – 5
Hélio	He	< 0.5

Fonte: Mokhatab *et al.*, 2006

2.2 FORMAÇÃO DO GÁS NATURAL

Tal como o petróleo o gás natural é formado a partir da degradação da matéria orgânica acumulada em reservatórios subterrâneos ao longo de milhões de anos (Wang e Economides, 2009). O gás natural pode ser de origem biogénica ou termogénica, de acordo com os mecanismos que o formam. Na formação biogénica, ocorre a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias em ambientes a baixas temperaturas e rasas profundidades, produzindo gás com elevada percentagem de metano, enquanto que a formação termogénica realiza-se pelo craqueamento térmico da matéria orgânica sedimentada, ou do petróleo em grandes profundidades e elevadas temperaturas, originando hidrocarbonetos líquidos e gás natural, este constituído por uma mistura de hidrocarbonetos como metano, etano e propano (Mokhatab *et al.*, 2006).

2.3 RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL

A partir da formação geológica de origem, o gás natural pode ser dividido três grupos: gás associado, gás não-associado e gás não convencional, sendo que os dois primeiros grupos também são conhecidos como gás convencional diferindo entre si pelo facto de estarem ou não associados ao petróleo (Mokhatab *et al.*, 2006; Guo e Ghalambor, 2012).

2.3.1 Gás não-associado

O gás natural não-associado recebe essa nomenclatura por resultar de reservatórios em que maioritariamente se tem apenas a presença de metano, contendo ainda dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio e uma mínima parcela de hidrocarbonetos de maior peso molecular, os quais possuem maior ponto de ebulição e tornam-se líquidos com o aumento da pressão. Encontrado principalmente em formações geológicas de maior profundidade e elevada pressão, não há a necessidade do bombeamento do gás, devido ao facto de o gás fluir para a superfície pela sua própria energia (Mokhatab *et al.*, 2006; Wang e Economides, 2009).

2.3.2 Gás associado

A maioria dos reservatórios de petróleo possuem gás natural dissolvido, formando assim uma solução gás-líquido, e raramente são encontradas formações geológicas, nas quais o petróleo não se encontra associado ao gás natural. Antes do transporte comercial do gás associado, é necessária a separação das duas fases - líquida e gasosa, de modo que para tal, a solução é extraída para a superfície e à medida que ocorre a redução da pressão tem-se a libertação do gás associado, separado numa corrente gasosa rica em etano, propano, butano, pentano e outros hidrocarbonetos de elevado peso molecular (Mokhatab *et al.*, 2006; Wang e Economides, 2009).

2.3.3 Gás não convencional

O conceito de gás não convencional refere-se às fontes de gás que necessitam maior de conhecimento e investimento técnico e operacional para extração em relação

aos meios convencionais apresentados anteriormente. Nessa categoria, os principais tipos de gases enquadrados são o *tight gas*, gás de xisto e o gás de carvão. O *tight gas* é encontrado em reservatórios de rochas de baixa permeabilidade constituídos principalmente de arenitos ou carbonatos em que a fluidez do gás não ocorre naturalmente, sendo necessária a aplicação de técnicas específicas, enquanto que o gás de xisto se refere ao gás extraído de depósitos de xisto, uma rocha sedimentar rica em material orgânico e com permeabilidade extremamente baixa (Wang e Economides, 2009).

O gás de carvão ou metano de carvão compreende o gás natural que foi gerado com os mesmos processos geológicos de formação do carvão mineral e que foi adsorvido nos microporos do carvão. Considerando o alto potencial de adsorção do carvão, em decorrência da extensa área superficial formada pela porosidade do material, é possível extrair uma elevada quantidade de gás natural da rocha. Mais, a ausência de hidrocarbonetos líquidos caracteriza um gás com elevada percentagem de metano (Mokhatab *et al.*, 2006).

2.4 METANO

2.4.1 Caracterização

O metano é um gás inodoro, incolor e mais leve que o ar, de fórmula molecular CH_4 e peso molecular de 16,043 g/mol. Pertencente ao grupo dos hidrocarbonetos alifáticos saturados, conhecidos como alcanos ou parafinas, o metano é formado apenas por carbono e hidrogénios em ligações simples entre os elementos (CAMEO Chemicals, 2017-a, 2017-b; National Center for Biotechnology Information, 2017). Possui um limite inferior de explosividade de 5% e superior de 15% em volume, podendo causar graves riscos de incêndio e explosão ao ser misturado com ar entre tais percentagens. Adicionalmente, o metano é um gás asfixiante (Larrañaga *et al.*, 2016).

2.4.2 Ciclo do metano

Para entender o ciclo do metano (Figura 1), torna-se necessário conhecer os principais mecanismos de emissão e dissipação do mesmo. São diversas as fontes de emissão de metano para a atmosfera e, genericamente são divididas em naturais e

antropogênicas, ou ainda de acordo com o processo de origem do metano – biogênico, termogênico e pirogênico (Saunois *et al.*, 2016). Além disso, as fontes de metano não estão dispersas homogêneas no ambiente, de modo que grandes fontes de metano podem estar localizadas em pequenas áreas sobre a superfície global (McGuire *et al.*, 2006)

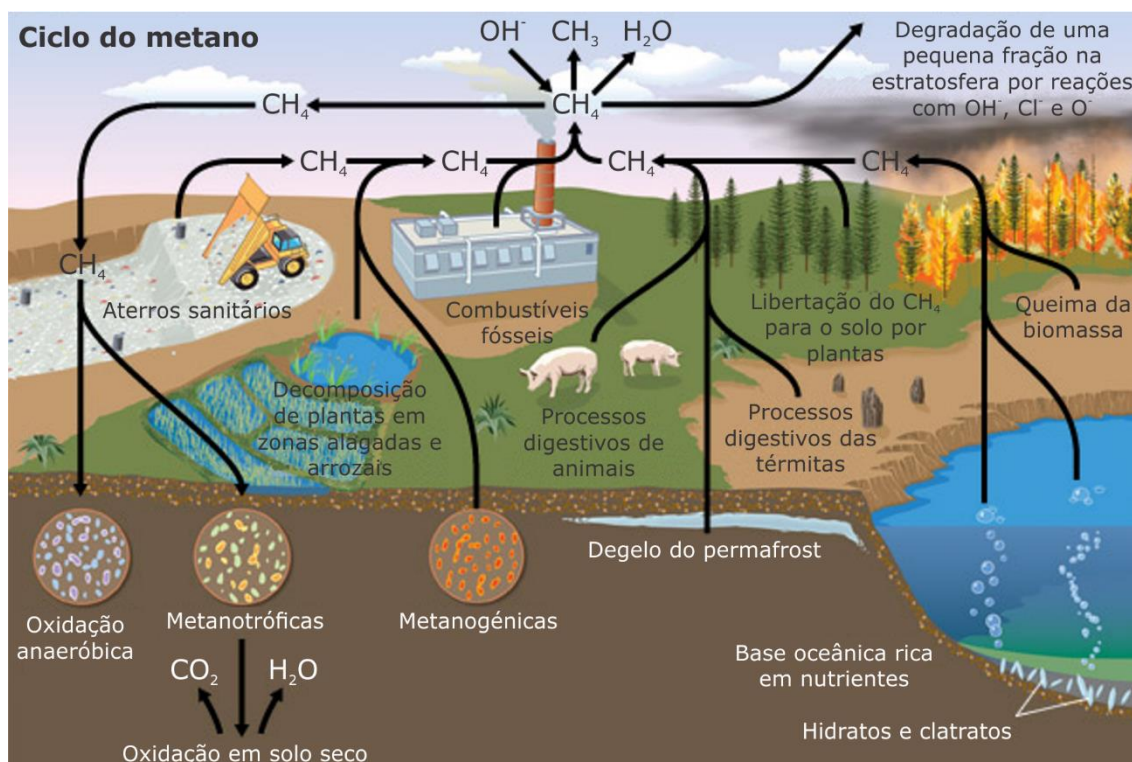


Figura 1 - Ciclo do metano.
 Fonte: Adaptado Mann e Selin, 2017

Quando de origem biogênica, o metano é formado a partir da decomposição anaeróbica da matéria orgânica, destacando-se o metano originado em aterros sanitários, pântanos, plantações de arroz, águas residuais e pecuária, enquanto que o termogênico é encontrado em formações geológicas, nas quais a matéria orgânica foi transformada em hidrocarbonetos ao longo de milhares de anos sob a ação da temperatura e pressão. A sua liberação para a atmosfera decorre principalmente da extração e utilização de combustíveis fósseis. Nos processos pirogênicos tem-se a formação de metano através da queima incompleta da biomassa, promovida especialmente pelos incêndios florestais e pela utilização de biocombustíveis (Saunois *et al.*, 2016). Nos gráficos reunidos na Figura 2 encontram-se as principais fontes naturais e antropogênicas de metano e a contribuição percentual de cada uma para sua respectiva classe.

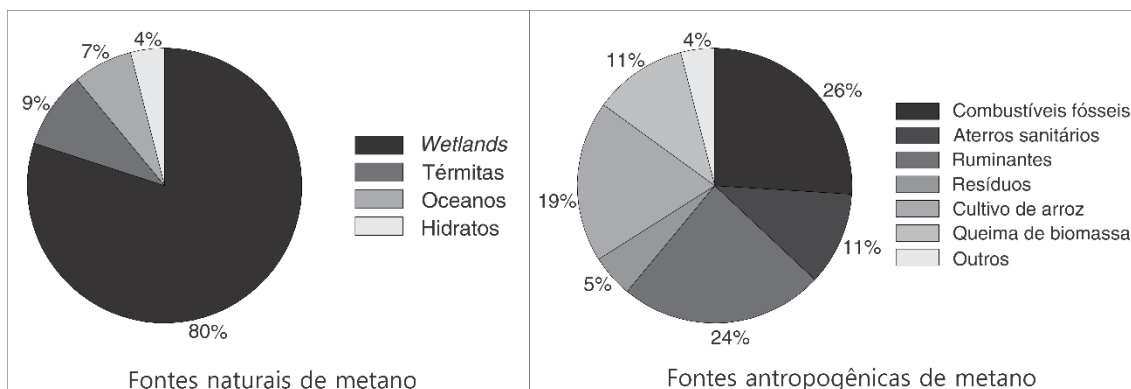


Figura 2-Principais fontes de emissão de metano atmosférico.

Fonte: Reay *et al.*, 2007

Naturalmente o metano é produzido pelas bactérias anaeróbias estritas do domínio *Archea*, conhecidas como metanogênicas, através da degradação da matéria orgânica. (Hedderich e Whitman, 2006). Esses microrganismos ocupam diversos ambientes com elevadas diferenças de temperatura, salinidade e pH, destacando-se principalmente solos alagados, *wetlands*, estuários, aterros sanitários, sedimentos marinhos e fluviais, no sistema gastrointestinal de animais e térmitas, campos de arroz e em digestores anaeróbios (Hedderich e Whitman, 2006; Liu e Whitman, 2008).

Conforme citado, a liberação de metano para a atmosfera também ocorre mediante a combustão incompleta da biomassa, devido maioritariamente a incêndios em florestas e savanas e a queima de resíduos agrícolas. Apesar das grandes quantidades de CO₂ que são libertadas nestas situações, o seu impacto é reduzido em virtude da rebrota e plantio da vegetação, uma vez que durante o seu ciclo de vida, as plantas assimilam o CO₂ atmosférico. Neste contexto as emissões de metano resultantes de tal fonte, acabam por ter maior impacto na atmosfera do que as emissões de dióxido de carbono (Reay *et al.*, 2007).

No ambiente urbano as emissões de metano estão associadas principalmente a perdas que ocorrem nas linhas de transporte e distribuição do gás natural. Além disso, existe a liberação de metano para a atmosfera através de aterros sanitários, sistemas de tratamento de águas residuais e uma parcela correspondente aos sistemas de transportes (Hopkins *et al.*, 2016).

Os maiores sumidouros do metano atmosférico estão relacionados com a oxidação troposférica e estratosférica, além dos processos biológicos de assimilação que ocorrem no solo (Jardine *et al.*, 2004). A Figura 3 apresenta a contribuição percentual de cada sumidouro do metano.

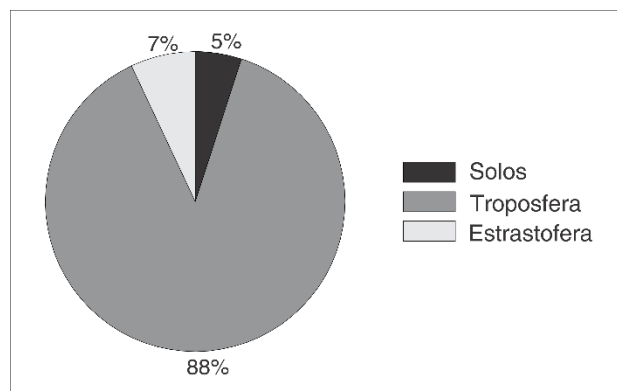


Figura 3 - Sumidouros do metano.

Fonte: Reay *et al.*, 2007

Na troposfera ocorre o principal processo de degradação do CH_4 através de uma série de reações químicas que se iniciam através da oxidação do CH_4 com radicais hidroxila (OH) até à formação do formaldeído (metanal - CH_2O) como primeiro produto estável das reações. Também se tem no decorrer das reações a síntese de monóxido de carbono (CO) e ozono (O_3) (Houweling, 1999; Wuebbles e Hayhoe, 2002; Ghosh *et al.*, 2015).

Nos solos, tem-se a assimilação do metano principalmente por ação das bactérias metanotróficas, as quais utilizam o metano como fonte de carbono e energia. Esses microrganismos são capazes de oxidar o metano em dióxido de carbono, através de várias reações. Inicialmente ocorre a conversão de metano para metanol, seguindo para formaldeído, ácido metanoico e por fim para dióxido de carbono. Assim os solos podem produzir ou consumir metano sendo que o balanço depende de fatores geográficos, do uso do solo e das características do solo. Também se observa que sob condições anaeróbias tem-se maior atividade de bactérias metanogénicas e conseqüentemente maior produção de metano, enquanto que sob condições aeróbias predomina a atividade das bactérias metanotróficas, conferindo ao solo a característica de sumidouro de metano (Topp e Pattey, 1997; Reay *et al.*, 2007).

2.4.3 Impactes ambientais do metano

2.4.3.1 Potencial de aquecimento global

O dióxido de carbono e outros gases de efeito de estufa ocorrem naturalmente na atmosfera. No entanto, com a maior utilização de combustíveis fósseis e com a expansão da agricultura, facilitada pela revolução industrial a partir do século XVIII, as concentrações dos gases de efeito de estufa na atmosfera têm aumentado continuamente (Mokhatab *et al.*, 2006).

Um dos meios mais comuns para quantificar a contribuição relativa de uma substância para o aquecimento global é o Potencial de Aquecimento Global do inglês *Global Warming Potential - GWP* (IPCC, 2014). O GWP tem por definição o potencial que uma substância específica possui de acréscimo ao aquecimento global em comparação com o dióxido de carbono (CO₂), baseando-se na capacidade que a substância possui de absorver radiação infravermelha e o seu tempo de vida na atmosfera (Reay *et al.*, 2010).

No seu Quinto Relatório de Avaliação (IPCC, 2014), o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) referiu que o metano possui um tempo de vida na atmosfera de aproximadamente 12 anos, com potencial de aquecimento global para 20 anos 86 vezes maior que o dióxido de carbono e para um horizonte de 100 anos, um potencial 34 vezes maior.

2.4.3.2 Potencial de formação do ozono troposférico

O controlo de emissões de metano (CH₄) está actualmente a receber especial atenção não apenas pelo facto de a redução das mesmas conduzir a uma desaceleração do efeito estufa, mas também enquanto estratégia viável e de baixo custo para a redução do ozono da camada superficial da atmosfera, onde atua como um forte oxidante para o homem e para o ambiente (EMEP, 2005; West *et al.*, 2006).

Devido ao curto tempo de vida na atmosfera do ozono e à sua elevada variabilidade espacial, avaliações e previsões a longo prazo das suas concentrações tornam-se difíceis (IPCC, 2014). Complementarmente o ozono é um poluente secundário, ou seja, não possui fonte de emissão, formando-se na atmosfera por meio de reações químicas entre óxidos de azoto, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis

(COVs), incluindo o metano, na presença da luz solar (Crutzen, 1973; Wuebbles e Hayhoe, 2002). Outro aspecto a ser considerado na formação do ozono é a dispersão dos poluentes precursores do ozono, os quais podem ser transportados para regiões distantes dos locais de origem, de modo que o controle dos níveis de ozono superficial pode envolver a criação de ações conjuntas entre países para diminuição das emissões dos gases precursores do ozono (Reis e Friedrich, 2000).

Em simulações realizadas, Wang e Jacob (1998) identificaram um aumento nas concentrações de O₃ troposférico no hemisfério norte num factor de dois a quatro desde a era pré-industrial, devido principalmente as emissões antropogénicas de COVs e NO_x. Nestes mesmos ensaios constataram também que nos anos pré-industriais havia pouca diferença nas concentrações de ozono entre os hemisférios norte e sul. Na Europa, observações realizadas desde o final do século XIX até meados do século XX, apresentam uma elevação em um factor de dois nas concentrações de O₃ superficial (IPCC, 2014).

2.5 PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÕES DE METANO NO SETOR DE GÁS NATURAL

As fugas de metano podem ocorrer em todos os estágios da cadeia de produção e distribuição de gás natural – produção, processamento, transmissão, armazenamento e distribuição - e estão divididas em intencionais e não intencionais. As emissões intencionais ou ventiladas resultam da libertação de gases durante o processamento do gás natural resultantes de tarefas de manutenção ou da queima incompleta, enquanto que as emissões não intencionais ou fugitivas ocorrem em consequência de vazamentos, rompimentos e fissuras (Stokes *et al.*, 2014; Heath *et al.*, 2015)

Anualmente a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*U.S. Environmental Protection Agency*) - EPA - apresenta um inventário com a identificação e quantificação das fontes antropogénicas de emissão de gases de efeito de estufa e os principais mecanismos de dissipação (sumidouros) para o país, incluindo a contribuição das emissões de metano resultantes da cadeia de produção do gás natural. Os relatórios contêm a estimativa de emissões contabilizadas desde o ano de 1990, sendo que as emissões no setor de gás natural encontram-se resumidas em quatro estágios: processamento; produção; transmissão e armazenamento; distribuição. Na Tabela 1 encontram-se os dados referentes ao inventário publicado em fevereiro de 2017 (EPA, 2017).

Tabela 2 - Emissões de metano na cadeia de produção de gás natural (valores em Gg).

Estágio/Ano	1990	2005	2011	2012	2013	2014	2015
Produção	2925	3886	4146	4241	4202	4259	4167
Processamento	853	486	405	406	434	446	445
Transmissão e armazenamento	2343	1230	1152	1116	1232	1282	1349
Distribuição	1741	884	444	451	449	446	439
Total	7862	6486	6147	6214	6317	6433	6400

Fonte: EPA, 2017

Na cadeia de produção de gás natural, há uma preocupação corrente para analisar o risco de acidentes que envolvem a rede urbana de distribuição de gás natural, posto que o rompimento ou vazamento de condutas podem contribuir para fatalidades, lesões a moradores e diversos danos e perdas de bens e, em alguns casos, de vidas humanas (Han e Weng, 2011). Na Figura 4 relaciona-se a cadeia de produção e distribuição de gás natural com as principais fontes de emissão de metano de cada processo.

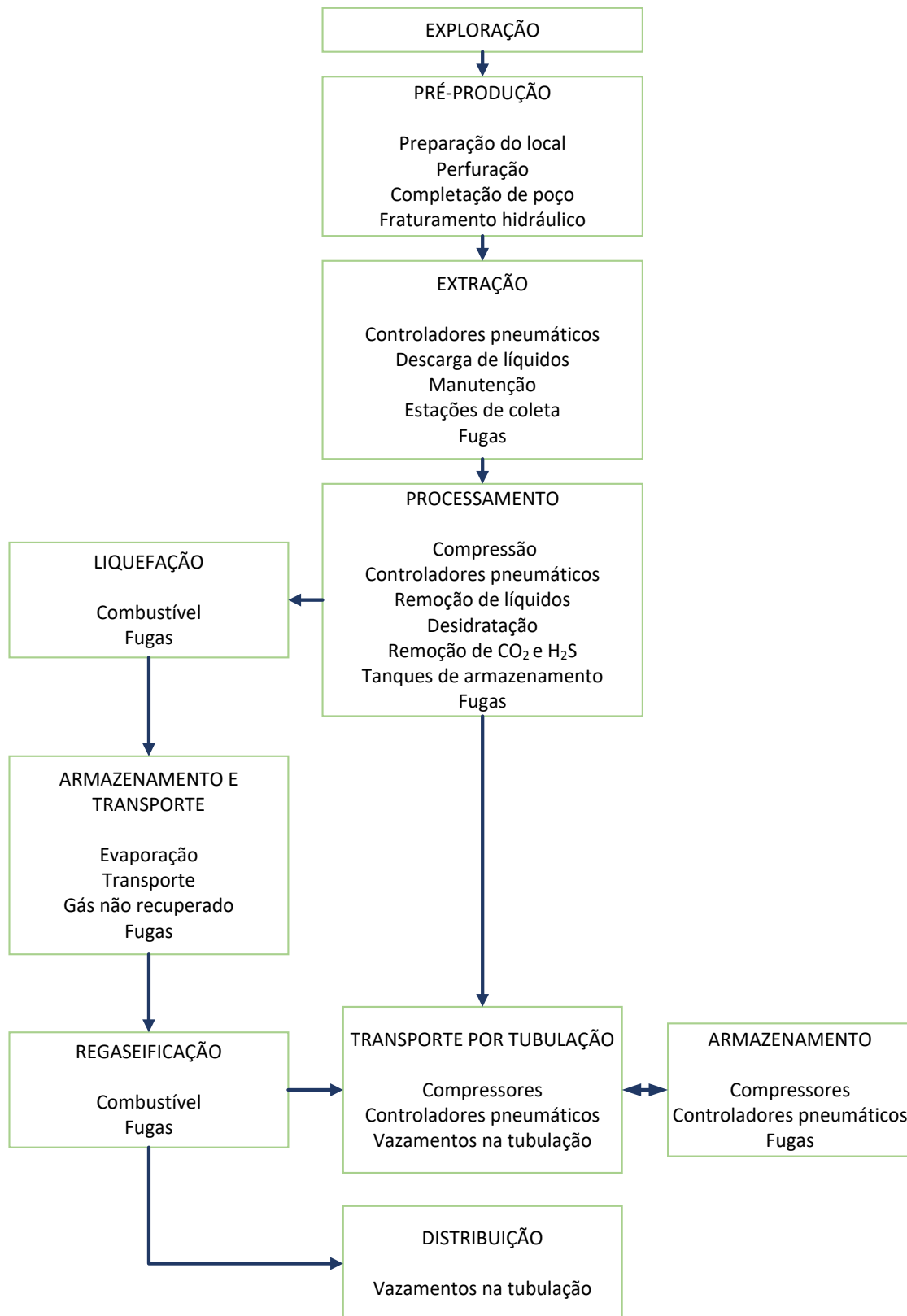


Figura 4 - Cadeia de produção do gás natural e principais fontes de emissão.
 Fonte: Balcombe *et al.*, 2017

2.5.1 Exploração e pré-produção

Normalmente assume-se que as emissões de CO₂ e CH₄ originadas nas fases iniciais da cadeia produtiva do gás natural possuem baixa contribuição para o inventário total de emissões. Durante a fase de exploração, que envolve os processos de prospecção geofísica através de ensaios sísmicos e perfuração exploratória, provavelmente tem-se a presença de fugas de metano, que, no entanto, geralmente não são consideradas nas avaliações do ciclo de vida (Balcombe *et al.*, 2017).

A perfuração horizontal e o fraturamento hidráulico tornaram-se as duas técnicas mais utilizadas para a extração de gás natural do subsolo. O fraturamento hidráulico consiste na injeção de uma mistura de água, areia e aditivos a alta pressão em formações geológicas de baixa pressão originando fissuras que servem como caminhos de migração do gás natural e hidrocarbonetos líquidos para o poço. De seguida, a fim de preparar o reservatório para produção contínua de gás natural, o poço é submetido a um processo denominado completação, em que as substâncias inseridas na formação geológica com o fraturamento hidráulico são removidas por meio de uma operação de refluxo, no entanto, certa quantidade de hidrocarbonetos, incluindo o gás metano podem estar dissolvidos nos líquidos de refluxo que ao serem extraídos podem ser recuperados ou tratados e ainda gerar emissões de metano para a atmosfera (Allen *et al.*, 2013).

2.5.2 Descarga de Líquidos

Quando um poço acumula líquidos é necessária a aplicação de métodos para remoção da água retida, métodos esses conhecidos como descarga de líquidos. Normalmente uma formação geológica de gás natural produz uma associação de hidrocarbonetos líquidos, água e gás natural. À medida que o poço é explorado, pode ocorrer a diminuição da pressão do reservatório, alterações na relação entre os componentes e diminuição da velocidade do gás resultando na retenção de água no reservatório e consequente diminuição da produtividade de gás (Allen *et al.*, 2013, 2015).

Para descarregar os líquidos que permaneceram acumulados pode realizar-se a modificação da conduta para elevar a velocidade do gás ou utilizar bombas hidráulicas para remoção dos líquidos. Estes métodos são automatizados e não geram emissões de metano para a atmosfera. No entanto, tem-se a utilização de um método manual, no qual a vazão do poço é desviada temporariamente para um tanque operante que se encontra à

pressão atmosférica, favorecendo o escoamento do gás para o compartimento de menor pressão, aumentando a velocidade da tubulação, resultando no carreamento dos líquidos. O gás armazenado nos tanques é então libertado para a atmosfera através de respiradouros, resultando na emissão de metano, a menos que haja a utilização de queimadores de gás (Allen *et al.*, 2013, 2015).

2.5.3 Controladores Pneumáticos

Os controladores pneumáticos são equipamentos pneumáticos presentes em várias etapas da cadeia de produção do gás natural. Basicamente, os controladores realizam alterações na pressão do gás natural para operação de outros dispositivos, principalmente no controle de válvulas. Para ocorrer variações na pressão é necessário realizar a libertação ou a retenção do gás, de modo que o funcionamento do próprio dispositivo gera pequenas emissões de metano para a atmosfera. No entanto, ao se considerar o inventário global desses dispositivos, tem-se uma contribuição significativa para as emissões de metano (Cheremisinoff, 2016).

2.5.4 Recolha e Processamento

Entre as fases de exploração e transmissão, encontram-se as etapas de recolha e processamento do gás natural. As estações de coleta são compostas por um sistema de condutas que recolhem o gás natural de vários poços e transportam-no com elevadas pressões para a rede de transmissão ou para as centrais de processamento do gás natural. Ambas as fases utilizam sistemas para a remoção do dióxido de carbono, sulfeto de hidrogénio (altamente corrosível), hidrocarbonetos condensados e água com o intuito de elevar a qualidade do gás natural e evitar danos nas condutas e equipamentos. O processamento inclui também operações de remoção de etano e outros hidrocarbonetos líquidos (Marchese *et al.*, 2015).

Nestas etapas as maiores emissões de metano ocorrem em virtude de vazamentos e ventilação nos compressores - utilizados para elevar a pressão do gás e realizar o seu transporte (EPA, 2017). A libertação do metano sucede-se também com a separação dos gases ácidos do gás natural, vazamentos em equipamentos e sistemas de ventilação dos desidratadores (Clearstone Engineering Ltd., 2002).

2.5.5 Transmissão e Armazenamento

O estágio de transmissão corresponde ao sistema de transporte do gás natural das regiões de produção para os centros de consumo, normalmente para indústrias e empresas de distribuição e fornecimento de gás natural para o meio urbano (Hamedi *et al.*, 2009). Este estágio envolve uma complexa rede de gasodutos que podem estender-se por grandes distâncias, podendo ultrapassar limites estaduais e internacionais. Estas redes, encontram-se normalmente ligadas a tanques de armazenamento subterrâneo, necessários para sustentar o fornecimento de gás contínuo, visto que os sistemas de produção e transmissão são suscetíveis a interrupções, atrasos ou mesmo variações na demanda (Hamedi *et al.*, 2009; Zimmerle *et al.*, 2015)

Na transmissão, as maiores emissões de metano estão associadas às estações de compressão e aos controladores pneumáticos, enquanto que na fase de armazenamento a maior contribuição está relacionada com os compressores e desidratadores (EPA, 2017).

Estações de compressão são unidades compostas por um ou mais compressores com a função de elevar a pressão do gás natural no interior dos gasodutos e permitir o transporte a longas distâncias (Mokhatab *et al.*, 2006). As principais emissões dessas unidades ocorre devido a vedações e acessórios pneumáticos - válvulas e conectores (Clearstone Engineering Ltd., 2002). Nos desidratadores, que normalmente utilizam trietilenoglicol para remoção da humidade presente no gás natural, as emissões de metano estão associadas à recirculação da substância dentro do sistema (Mokhatab *et al.*, 2006).

2.6 DISTRIBUIÇÃO DO GÁS NATURAL

Sendo o foco do trabalho sobre os vazamentos de metano originados no sistema de distribuição de gás, reservou-se um subcapítulo para este estágio da cadeia de produção do gás natural.

A etapa de distribuição ao consumidor final – residências, comércio e indústria - corresponde à etapa final da cadeia de produção do gás natural. Normalmente, o abastecimento de residências e comércio é realizado por intermédio de empresas de distribuição de gás responsáveis por determinadas áreas geográficas. Essas empresas recebem o gás natural por meio de condutas que transportam elevados volumes de fluídos e distribuem o gás natural aos consumidores por meio de uma extensa rede de condutas instaladas na cidade, favorecendo o transporte de pequenos volumes, enquanto que o setor

industrial pode ser suprido diretamente por meio da rede de transmissão em virtude do elevado consumo (Hamedi *et al.*, 2009). Na Figura 5 encontra-se exemplificado o sistema típico de distribuição de gás natural.

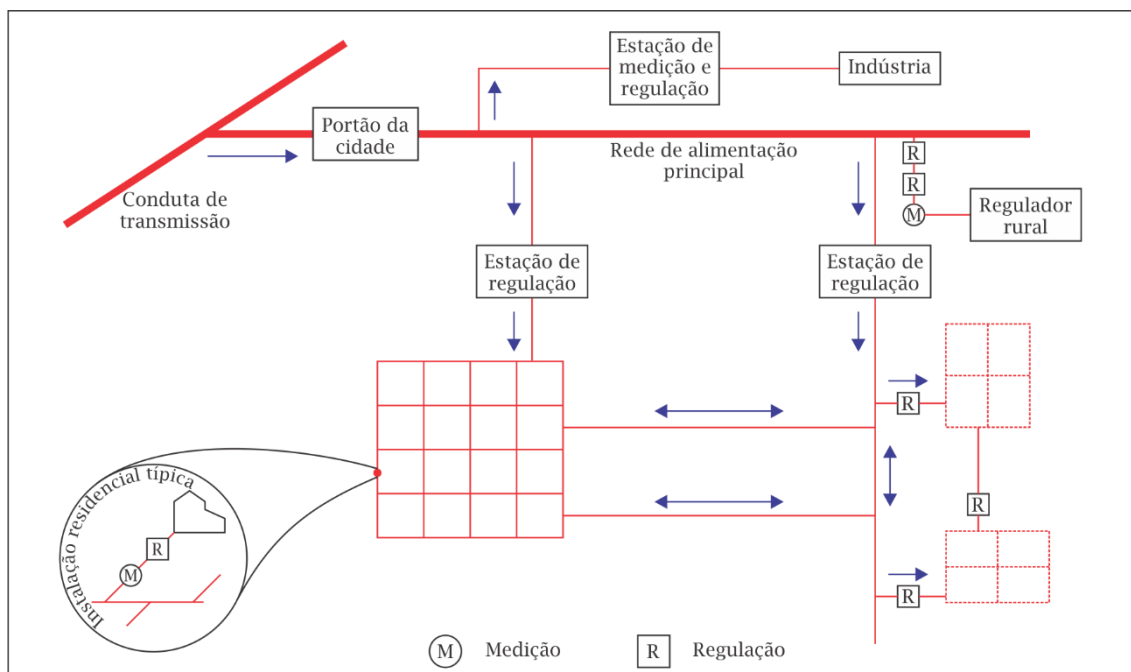


Figura 5 - Sistema de distribuição de gás natural.

Fonte: Adaptado Muhlbauer, 2004

Conforme observado na Figura 5, os sistemas de distribuição de gás são encontrados nos perímetros urbanos dos municípios, sendo instalados subterraneamente ao longo das vias de transporte, semelhante aos sistemas de transporte de água e vapor. Normalmente os sistemas de transmissão operam a médias e baixas pressões, próximas as pressões residenciais dos clientes (Muhlbauer, 2004).

Lamb *et al.*, (2015) realizaram um estudo sobre sistemas locais de distribuição de gás natural em treze cidades dos Estados Unidos da América. Os autores realizaram a quantificação de vazamentos na rede de tubulações subterrânea e nas estações de regulação de pressão e medição gás, identificando uma elevada variação nas emissões de metano para condutas de diferentes materiais, e, ainda, nas estações de regulação e medição as emissões de metano estão relacionadas a ventilação de equipamentos e a pressão de operação do sistema.

2.7 SITUAÇÃO PORTUGUESA

A partir do ano de 1997 Portugal iniciou a utilização de gás natural, direcionado inicialmente para a produção de energia elétrica e como combustível para indústria, seguida por uma posterior expansão para os setores comercial, agrícola e doméstico. Com a inexistência de produção de gás natural no país, todo o gás utilizado é importado na forma de gás liquefeito da Argélia via marítima por navios metaneiros. Por conseguinte, a cadeia de produção de gás natural em Portugal envolve apenas as fases de transmissão e armazenamento e distribuição (APA-Agência Portuguesa do Ambiente, 2017).

Anualmente a Agência Portuguesa do Ambiente realiza e publica um inventário nacional das emissões de poluentes atmosféricos relacionados com os gases de efeito de estufa em resposta aos acordos internacionais assumidos, nomeadamente a Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas e o Protocolo de Quioto. O inventário contém as emissões antropogénicas anuais dos gases dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido de azoto (N_2O), hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorcarbonetos (PFCs), hexafluoreto de enxofre (SF_6), trifluoreto de azoto (NF_3) e as contribuições indiretas do monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de azoto (NO_x) e dos compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM) (APA-Agência Portuguesa do Ambiente, 2017; Conselho de Ministros, 2015). O documento denomina-se Inventário Nacional de Emissões Antropogénicas por Fontes e Remoção por Sumidouros de Poluentes Atmosféricos (INERPA), tendo como entidade responsável pela sua elaboração o Sistema Nacional de Inventário de Emissões por Fontes e Remoção por Sumidouros de Poluentes Atmosféricos (SNIERPA), criada em 2005 pela Resolução dos Conselhos dos Ministros n.º68, de 13 de janeiro e reestruturada em 2015 através da resolução n.º20, de 14 de abril (Conselho de Ministros, 2005, 2015).

Uma vez que Portugal não possui as fases de exploração, produção e processamento, as fugas de metano na cadeia de produção do gás natural encontram-se sobre a etapa de distribuição (Figura 6).

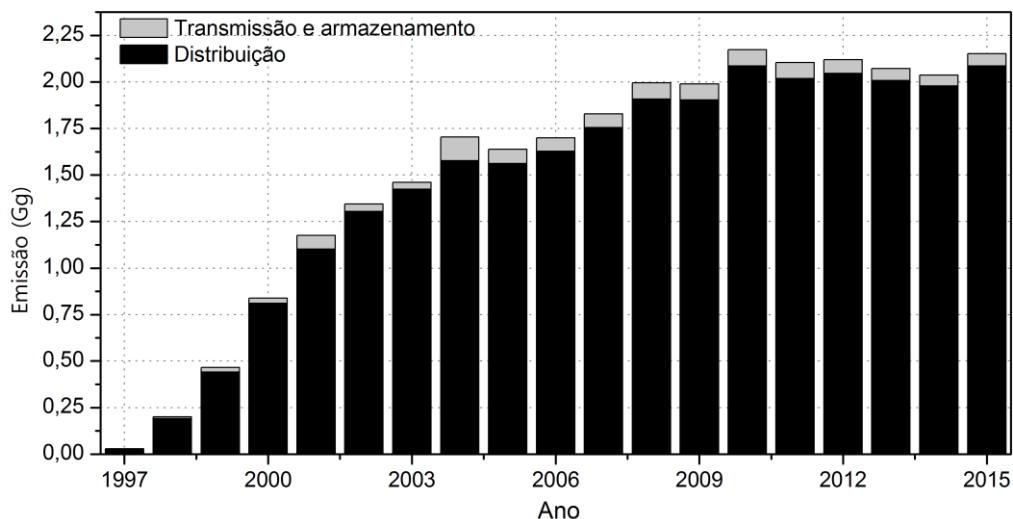


Figura 6 - Emissões de metano em Portugal.

Fonte: Adaptado APA-Agência Portuguesa do Ambiente, 2017

Comparativamente a outros países da União Europeia, Portugal possui uma das menores emissões globais de metano. Na Figura 7 visualizam-se os gráficos de emissões globais para a Espanha e Alemanha.

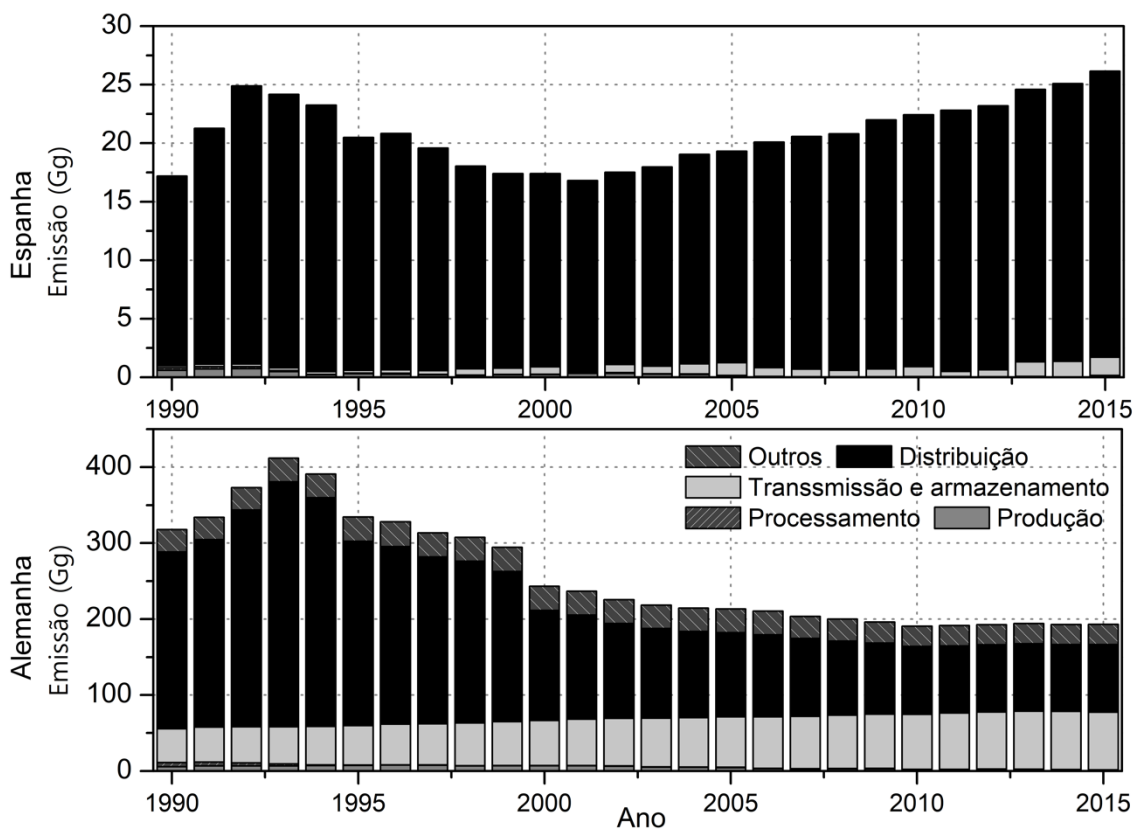


Figura 7 – Emissões globais de Metano para Espanha e Alemanha.

Fonte: UNFCCC, 2017

Os inventários reportados pelos países em favor dos diversos acordos assinados, cobrem o período de 1990 a 2015, sendo que entre 1990 e 1996 Portugal não utilizava gás natural, pelo que não existem emissões de metano atribuídas à cadeia de gás natural nesse período. Em ambos os países da Figura 7, as etapas de distribuição e armazenamento e transporte são as que possuem maior participação do total de emissão, indicando a necessidade de uma maior preocupação nesses estágios.

3 TECNOLOGIA EM SENSORES DE GASES

Sensores de gases são dispositivos com a capacidade de identificação ou quantificação de substâncias no estado gasoso. Tais dispositivos possuem sistemas de detecção baseados em diversos princípios, normalmente envolvendo interações químicas entre os componentes do detetor e a substância alvo. Essas interações são identificadas pelos sensores na forma de um sinal elétrico – tensão, resistência, corrente – e a amplitude do sinal define a concentração da substância analisada (Patil *et al.*, 2015; Yunusa *et al.*, 2014).

A tecnologia de detecção gasosa deve ser capaz de mensurar o gás alvo na gama de aplicação pretendida, e durante as medições devem considerar-se as limitações que cada tecnologia possui a fim de se minimizarem os erros (Hodgkinson e Tatam, 2013). Na Tabela 3 encontram-se reunidas as possíveis aplicações de detecção do gás metano em conjunto com a gama de detecção requerida.

Tabela 3 - Características das aplicações de detecção de metano.

Aplicação	Limitações	Gama de detecção requerida
Controlo de processos: determinação da composição do gás natural em estações de regulação e medição	Limites padrões de precisão (0.1%)	70 - 100% vol
Segurança: tubulações de purga de gás para evitar explosões e garantir que chamas piloto continuem queimando	Precisão (\pm 5% a 50% vol)	1 – 100% vol
Controlo de processo: monitorização de processos de combustão	Precisão em uma extensa gama de temperatura e pressão	0.1 – 100% vol
Segurança: quantificação de vazamentos de gás abaixo do limite inferior de explosividade (LIE)	Precisão em pontos de risco (20% LIE para evacuação de edifícios)	0.1 – 5% vol
Segurança: localização de vazamentos, normalmente ao ar livre	Limite zero de detecção próximo a 1 ppm	1 – 10000 ppm
Processos/ ambiente: quantificação de metano residual de <i>flares</i>	Repetibilidade de 100 ppb Concentração de fundo do metano de 1.8 ppm	100 ppb – 1000 ppm
Modelação ambiental: medição da concentração de fundo do metano de 1.8 ppm	Série histórica para comparação Precisão de 0.1 – 5% requerida	30 ppb – 3 ppm
Modelação ambiental: medição de fluxos de metano por covariância de vórtices turbulentos (<i>Eddy covariance</i>)	Interferência com as correntes atmosféricas de Eddy para taxas elevadas de amostragens	5 ppb – 25 ppm

Fonte: Hodgkinson e Tatam, 2013

Existe uma grande variedade de sensores para detecção de gases, sendo utilizados em aplicações nas mais diversas áreas da ciência – monitoração de poluentes atmosféricos, alarmes de incêndio, controle de emissões veiculares, identificação de vazamentos e sistemas de ventilação. O elevado interesse no desenvolvimento e aplicação de sensores ocorre em função das características que esse tipo de dispositivo possui, destacando as pequenas dimensões, elevada sensibilidade, capacidade de operação remota, operação conjunta com diferentes sensores e produção em larga escala. Apesar das vantagens, os sensores de gases geralmente apresentam problemas de precisão e estabilidade a longo prazo (Capone *et al.*, 2004; Patil *et al.*, 2015).

3.1 SENSORES SEMICONDUTORES

Normalmente, sensores semicondutores são fabricados a partir de óxidos metálicos semicondutores, como SnO₂, WO₃, ZnO e In₂O₃ e a identificação do gás alvo baseia-se na mudança de resistência elétrica do sensor ao ar livre e na presença do gás (Yamazoe *et al.*, 2003).

Um sensor semicondutor é constituído basicamente por uma camada sensível de óxido metálico depositada sobre elétrodos metálicos, os quais se encontram apoiados num substrato e são responsáveis pela medição da resistência do sensor. O sensor também dispõe de uma resistência de aquecimento separada das outras camadas por um isolante elétrico, possuindo a função de aquecer o dispositivo a uma temperatura de operação que permita uma rápida e reprodutível interação com o gás monitorado (Barsan e Weimar, 2001).

O princípio de operação de um sensor semicondutor baseia-se em reações de adsorção, oxidação e difusão que ocorrem entre o ar ambiente e a superfície do detetor. Em atmosfera livre de oxigénio, o aquecimento do sensor possibilita o deslocamento livre de eletrões na superfície do detetor de modo a gerar um valor mínimo de resistência. No entanto, ao ar livre, o oxigénio atmosférico é adsorvido sobre a superfície cristalina na forma molecular de O₂⁻ e nas formas iónicas de O⁻ e O²⁻. Tais formas de oxigénio criam uma barreira repulsiva de eletrões, impedindo sua movimentação e consequentemente, contribuindo para o aumento da resistência do sensor (Barsan e Weimar, 2001; Kanan *et al.*, 2009)

Entre as principais vantagens de um sensor semicondutor, destacam-se o baixo custo, a elevada sensibilidade, a simplicidade de operação devido à relação direta entre a

concentração do gás e a resistência do sensor, o baixo consumo de energia e a possibilidade de utilização dos sensores em sistemas conjuntos (Bârsan *et al.*, 2013). Em contrapartida, esta tecnologia possui baixa reprodutibilidade e uma instabilidade do sinal, decorrente do envelhecimento do sensor e da longa exposição do dispositivo ao ar ou ao gás alvo. Deste modo, a longo prazo, o sensor pode apresentar desvios na sua linha base - definida como a resposta do sensor para um gás de referência – o que poderá implicar operações frequentes de calibração ou, no limite, a substituição do mesmo (Capone *et al.*, 2004).

Os sensores semicondutores também são dispositivos não lineares, de modo que a resposta ao gás monitorado tende a ter maiores variações próximo ao limite inferior de detecção e menores variações próximo ao limite superior. Outro fator a ser considerado na aplicação desta tecnologia, é o efeito conhecido como sensibilidade cruzada, em que a resposta do sensor é afetada pela presença de outros gases, por isso a calibração e manutenção do dispositivo são essenciais para sua aplicação (Capone *et al.*, 2004).

3.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os sensores eletroquímicos encontram-se divididos em três principais classes, potenciométricos, amperimétricos e condutimétricos, que apesar de utilizarem a mesma tecnologia, diferem entre si no princípio de funcionamento (Bobacka *et al.*, 2008). Na Tabela 4 encontram-se reunidos os princípios de operação de cada uma das classes de sensores eletroquímicos.

As vantagens que a aplicação desse tipo de tecnologia fornece são a resposta rápida, a alta precisão e a elevada gama de medição aliados a um baixo consumo de energia. Por outro lado, possuem problemas de funcionamento a temperaturas muito baixas e sua condição de operação normal limita-se variações de $\pm 10\%$ da pressão atmosférica (Lakkis *et al.*, 2014). Adicionalmente são sensores que possuem seletividade reduzida, uma vez que todas as espécies eletroativas podem ser oxidadas reduzidas e oxidadas, de tal modo que muitos sensores eletroquímicos possuem elétrodos modificados a fim de aumentar a seletividade do dispositivo (Cristea *et al.*, 2014).

Tabela 4 - Princípio de operação dos sensores eletroquímicos.

Sensor	Princípio de transdução	Sinal medido
Potenciométricos	Conversão de energia	Tensão
Amperimétricos	Limitador de corrente	Corrente
Conductimétricos	Resistivo	Resistência

Fonte: Gründler, 2007

Tipicamente, os sensores eletroquímicos são compostos por um conjunto de três eletrodos imersos em um eletrólito – um eletrodo de trabalho também chamado de eletrodo de detecção, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Este tipo de tecnologia permite que o gás entre no dispositivo por tubos capilares e se difunda através de uma fina membrana responsável pela limitação da entrada de gás no sensor. Após atravessar a barreira o gás reage na superfície do eletrodo de detecção por oxidação ou redução gerando um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (White e White, 2001; Yunusa *et al.*, 2014).

Nas células amperimétricas a corrente elétrica passa entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, sendo o potencial do eletrodo de trabalho medido em função do eletrodo de referência em corrente zero por um circuito separado (Opekar e Štulík, 2009). Em células potenciométricas, basicamente mede-se o potencial químico de equilíbrio que é gerado através de reações de oxidação e redução que ocorrem entre os eletrodos. Essas interações geram um gradiente de potencial químico, resultando numa queda do potencial elétrico que pode ser determinada como uma força eletromotriz através da equação de Nerst (Jasiński, 2006; Opekar e Štulík, 2009). Os sensores eletroquímicos condutimétricos são dispositivos bipolares, formados normalmente por eletrodos metálicos inertes, em que a resistência é determinada entre os eletrodos. Sendo os eletrodos idênticos, a sua polaridade é obtida através da aplicação de uma corrente alternada, sendo então medida a resistência elétrica da solução eletrolítica. A resistência do sistema depende da concentração de íons na solução, pelo que as reações eletroquímicas entre os eletrodos e o gás alvo geram uma alteração na concentração de íons e conseqüentemente uma variação da resistência (Gründler, 2007; Janata, 2009).

3.3 SENSORES ÓTICOS

O elevado uso dos sensores óticos nas mais diversas áreas, provêm do fato de que muitos gases são reativos ao espectro infravermelho e ultravioleta em comprimentos específicos de onda, facilitando a sua identificação e mensuração (Hodgkinson e Tatam,

2013; Bogue, 2015). Comumente, a tecnologia de detecção ótica baseia-se em medidas de absorção, emissão ou dispersão da energia eletromagnética emitida sobre as moléculas. Assim, um gás é identificado qualitativamente pelo comprimento de onda de reação e quantitativamente pela intensidade do sinal de resposta nesse comprimento de onda (Cacciari e Righini, 2009). As vantagens dos métodos óticos residem sobre a elevada sensibilidade, estabilidade e seletividade, num tempo de resposta curto, permitindo que dispositivos óticos sejam instalados para monitorização de poluentes gasosos em tempo real. Apesar das suas vantagens, os sensores óticos possuem algumas características que dificultam a sua miniaturização. Deste modo que os sensores disponíveis no mercado possuem um custo elevado em relação as outras tecnologias de monitorização de gases (Liu *et al.*, 2012).

Existe uma variada gama de sensores óticos que utilizam diferentes técnicas de detecção, comumente utilizando tecnologia de infravermelho não dispersivo (NDIR), espectrofotometria, espectroscopia a laser de diodo sintonizável (TDLAS) e espectrometria fotoacústica (Hodgkinson e Tatam, 2013).

A tecnologia NDIR é uma das mais simples e mais usadas dentro dos métodos de absorção. Um sensor NDIR resume-se a uma célula contendo uma fonte luminosa que emite radiação infravermelha através da célula de gás até atingir dois filtros. Um dos filtros cobre a gama de absorção do gás alvo, denominado filtro ativo, o outro a região próxima à região de absorção, sendo conhecido como filtro de referência. Na espectroscopia de absorção de laser sintonizável, a luz é transmitida através de uma amostra num comprimento de onda específico, que pode ser ajustado até ao comprimento de onda de absorção do gás, sendo então determinada a concentração do gás através da absorção. Esta tecnologia possui uma boa resposta para gases que apresentam picos estreitos, distintos e de sinal elevado no infravermelho próximo (Bogue, 2015).

Na espectrometria fotoacústica, a amostra de gás é confinada numa câmara cilíndrica contendo um microfone, sendo então pulsada por radiação infravermelha, de modo que a excitação das moléculas gera a expansão e aquecimento do gás alvo. A expansão da amostra pode ser detetada através do microfone e traduzida num sinal elétrico que pode ser amplificado por meio da modulação da frequência para uma ressonância acústica da célula (Bogue, 2015).

3.4 SENSORES ACÚSTICOS DE ONDAS SUPERFICIAIS (SAW)

Os sensores acústicos utilizam ondas mecânicas (sonoras) para a detecção de um gás. Estes dispositivos normalmente são constituídos por dois transdutores interdigitais, um de entrada e outro de saída, fixos sobre um substrato piezoelétrico responsável pela conversão do sinal elétrico numa onda sonora e da onda sonora novamente num sinal elétrico. Basicamente, os transdutores atuam como ressoadores que produzem ondas mecânicas por meio da aplicação de um potencial elétrico alternado e que se propagam ao longo do substrato. Entre os transdutores encontra-se uma membrana seletiva, normalmente fabricada com um polímero fino, a qual interage seletivamente com o gás ou gases alvo por meio de reações de absorção e adsorção. Essas interações alteram as características físicas da membrana, como a massa e espessura e, conseqüentemente, a onda acústica propagada sobre a membrana é afetada, ocorrendo alterações na frequência, amplitude e fase de vibração da onda proporcionais à concentração do analito (Caliendo *et al.*, 1992; Yunusa *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016).

De entre as vantagens que este tipo de tecnologia possui ressalta-se a elevada sensibilidade e seletividade, determinada pela membrana utilizada, além das dimensões reduzidas do sensor e do baixo consumo de energia do sistema. No entanto, a maior vantagem destes sensores situa-se no facto que podem ser acessados remotamente através do acoplamento de uma antena ao transdutor de entrada (Hribšek *et al.*, 2010; Yunusa *et al.*, 2014). Na detecção de gases as maiores desvantagens desta tecnologia são a elevada dependência das variáveis ambientais, temperatura, humidade e pressão, que afetam diretamente as características do sensor e da onda acústica. Estas mesmas desvantagens, permitem que esses sensores possam ser utilizados na monitoração dessas mesmas variáveis (Liu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2012)

3.5 SENSORES CATALÍTICOS

Os sensores catalíticos estão dentro do grupo dos sensores calorimétricos, os quais medem variações de resistência, tensão ou corrente geradas através de variações de temperatura desencadeadas por reações químicas. Mais precisamente os sensores catalíticos baseiam-se nas alterações da entalpia do sistema, gerada por reações de combustão com o gás alvo (Korotcenkov, 2013; Liu *et al.*, 2012). Uma vez que a maioria dos gases entram em combustão até atingirem uma determinada temperatura de ignição,

os sensores catalíticos utilizam as propriedades catalíticas que a maioria dos óxidos metálicos possuem para realizar uma combustão catalítica com o gás, ou seja, o sensor permite a oxidação do gás alvo de modo semelhante à combustão, mas a temperaturas inferiores à de ignição (Korotcenkov, 2013; Yunusa *et al.*, 2014).

Esta tecnologia apresenta como vantagens o baixo custo, a sensibilidade elevada e a estabilidade de medição a temperatura ambiente. No entanto podem ocorrer contaminações do detetor com outros gases, diminuindo a seletividade do sensor e induzindo a erros de medição. Outro fator importante é a necessidade de oxigénio para a reação ocorrer, limitando a aplicação do sensor a elevadas concentrações de gás (Liu *et al.*, 2012; Yunusa *et al.*, 2014).

O sensor catalítico mais utilizado é conhecido como *pellistor*, e a sua configuração básica consiste em dois fios de platina envolvidos por uma base porosa de cerâmica (normalmente alumina), sendo um revestido por uma cobertura catalítica, atuando como um detetor e o outro sem qualquer revestimento, atuando como referência para o sistema. O fio de platina aquece a cobertura catalítica entre 300 e 500°C, provocando a combustão do gás alvo sobre a superfície catalítica. Sendo uma reação exotérmica, a combustão liberta calor para o sistema e eleva a temperatura da base de cerâmica e conseqüentemente gera o aquecimento do fio de platina. Esse aquecimento acarreta uma mudança na resistência elétrica do sistema que é relacionada com a concentração do gás na atmosfera (Korotcenkov, 2013; Kirchner *et al.*, 2014; Yunusa *et al.*, 2014)

3.6 EQUIPAMENTOS DE DETEÇÃO DE METANO DISPONÍVEIS NO MERCADO

Existem no mercado analisadores de gás robustos para deteção de metano (Tabela 5), prontos para uso, calibrados, com elevada precisão e capacidade de medir concentrações de metano na gama dos ppb (partes por bilião). Entretanto, tratam-se de equipamentos de elevado custo, na sua maioria de uso laboratorial e que usualmente necessitam de técnicos com formação específica para a operação correta dos mesmos.

Tabela 5 - Analisadores de gás metano de alta precisão.

Referência	Tecnologia	Precisão	Gama de medição	Custo
Picarro G2401	Espectroscopia de cavidade ressonante do tipo <i>ring-down</i>	< 0.5 ppb	0 – 20 ppm	€ 59000.00
Axetris LGD F200-A CH4	Espectroscopia a laser de diodo sintonizável	0.4 ppm	0 - 100 ppm	€ 6500.00

Alternativamente aos analisadores de metano, encontra-se no mercado uma diversa gama de sensores de gases para deteção de metano, os quais utilizam as diferentes tecnologias de deteção apresentadas anteriormente. Apesar da variedade disponível, a maioria dos sensores possuem maior precisão para deteção de metano em concentrações elevadas, normalmente acima dos 300 ppm, de modo que, para baixas concentrações, apenas poucos sensores com elevada precisão estão disponíveis. A maioria dos sensores necessita de programação, integração num circuito eletrónico e calibração para realizarem adequadamente as medições do gás metano em baixas concentrações.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

O sistema desenvolvido é apresentado na Figura 8 na forma de um diagrama de blocos indicando as interações existentes entre os diversos componentes presentes na aplicação.

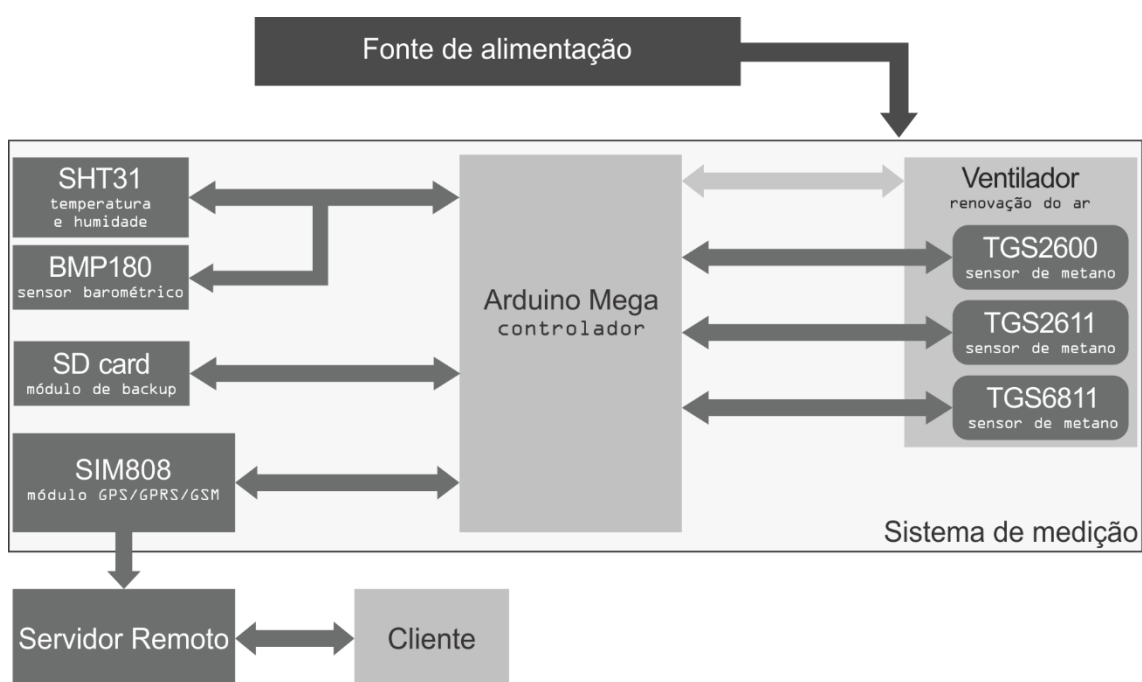


Figura 8 – Arquitectura do sistema de medição.

A aplicação foi elaborada com a integração de diversos sensores sobre a plataforma Arduino Mega, constituindo assim a parte de *hardware* (parte física) do sistema. Na Tabela 6 encontram-se organizados os sensores utilizados e suas respectivas funções dentro do sistema..

A parte de *software* do sistema envolveu o *software* Arduino IDE (*Arduino Integrated Development Environment*), que consiste numa aplicação de interface amigável de edição, compilação e carregamento de código para as plataformas Arduino, através da qual, foi desenvolvido o código utilizado nesta aplicação.

Apesar do foco do trabalho estar na utilização do sensor de metano TGS2600, o sistema integra outros dois sensores de metano, o TGS2611 e o TGS6810, como sensores complementares, usados para efeito de comparação entre vários dispositivos.

Tabela 6 - Componentes do sistema.

Dispositivo	Função
Arduino Mega	Controlador do sistema
TGS2600	Mensuração da concentração de metano
TGS2611 (sensor adicional)	Mensuração da concentração de metano
TGS6810 (sensor adicional)	Mensuração da concentração de metano
SHT31	Mensuração da temperatura e humidade
BMP180	Mensuração da pressão atmosférica
SIM808	Aquisição das coordenadas geográficas via GPS e envio de dados para um servidor remoto via GPRS
Módulo SD card	Backup dos dados de medição
Ventilador	Transporte do ar para os sensores
Bateria	Fonte de alimentação do sistema

4.1.1 Controlador

O desenvolvimento do protótipo e integração dos módulos assentou na plataforma Arduino Mega (Figura 9) que permitiu acelerar o processo de desenvolvimento por integrar um número elevado de funcionalidades comuns à grande maioria dos sistemas eletrónicos.

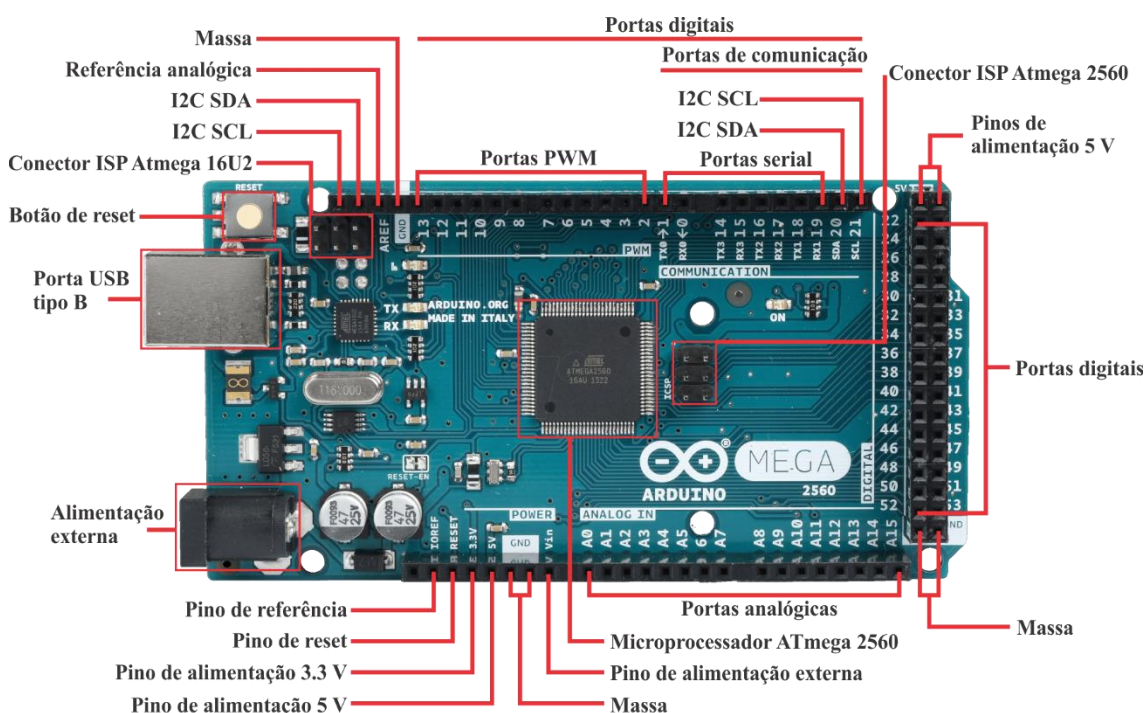


Figura 9 - Arduino Mega.
Fonte: Adaptado Arduino, 2017a

O Arduino Mega trata-se de uma plataforma de baixo custo e código aberto (*open source*) permitindo que os utilizadores tenham acesso ao *design* do sistema e possam utilizá-lo nas mais diversas aplicações, desde o desenvolvimento de sistemas cotidianos

até à aplicação em estudos científicos. Esse facto também permite o acesso a um elevado número de bibliotecas, disponíveis virtualmente para diversos sensores e que podem ser utilizadas livremente, acelerando o processo de desenvolvimento de aplicações. Ressalta-se ainda que os desenhos das placas Arduino são publicados sob uma licença *Creative Commons* permitindo que a comunidade de utilizadores possa construir, expandir e aperfeiçoar o módulo. Além disso, diversos fabricantes disponibilizam uma extensa variedade de sensores compatíveis com a plataforma (Arduino, 2017b).

Comparativamente a outras plataformas de prototipagem rápida, nomeadamente do mesmo fabricante, o Arduino Mega tem a vantagem de possuir um maior número de portas de entrada/saída - 54 entradas digitais, 16 analógicas - proporcionando consequentemente a conexão com um maior número de periféricos. O Arduino Mega é um módulo baseado no microcontrolador ATmega2560 de 8 bits, possui uma memória *flash* de 256 KB, oito vezes superior à memória do Arduino Uno, possibilitando a compilação de programas maiores (Arduino, 2017a).

4.1.2 Sensor de temperatura e humidade

Para a mensuração da temperatura e humidade relativa do ar, utilizou-se o sensor *Sensirion SHT31-D*, um sensor de temperatura e humidade relativa integrado numa placa de circuito impressa designado por *breakout* (Figura 10). O sensor é capaz de realizar medições de temperatura na gama de -40°C a 125°C com uma resolução de $0,015^{\circ}\text{C}$, repetibilidade média de $0,12^{\circ}\text{C}$ e um tempo de resposta mínimo de 2s. Em relação à humidade relativa, a gama de medição encontra-se entre 0 e 100% com resolução de 0,01%, repetibilidade média de 0,15% e tempo de resposta de 8s (Sensirion, 2017b).

O SHT31-D é um sensor baseado na tecnologia CMOSens®, que combina a parte de deteção com um circuito de processamento de sinal analógico e digital num pequeno *chip* de silício, permitindo que os sinais analógicos medidos pelos sensores sejam amplificados e digitalizados. Este último aspecto permite que o dispositivo seja conectado diretamente a um microcontrolador. Adicionalmente, o sensor é totalmente calibrado, contanto com uma memória de calibração e uma compensação de temperatura e humidade, garantindo a estabilidade e precisão do dispositivo (Sensirion, 2017a, 2017c).

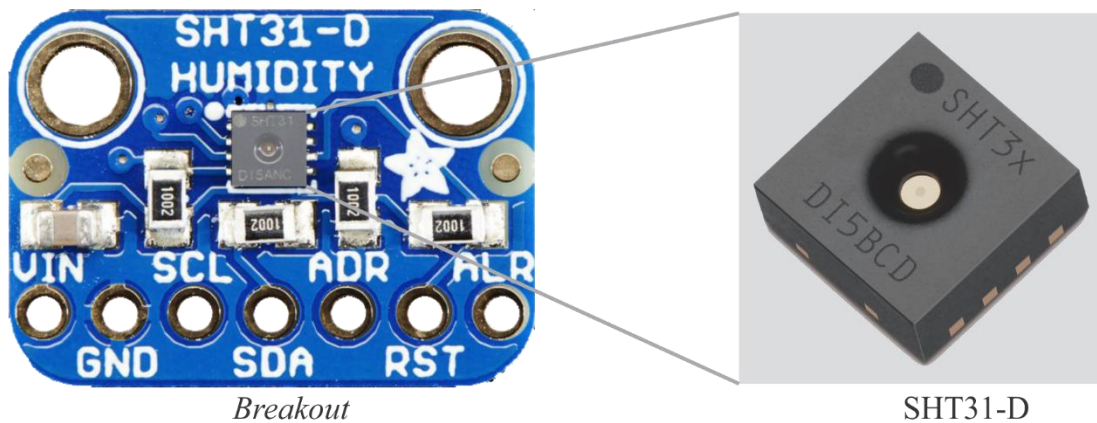


Figura 10 - Sensor de temperatura e humidade.
 Fonte: Adaptado Adafruit, 2015; Sensirion, 2017b

Apesar da gama de temperatura e humidade apresentadas, o fabricante recomenda para a aquisição de melhores resultados a operação do sensor entre 5 e 60°C e de humidade relativa compreendida entre 20 e 80%. Assim, observou-se que a gama de amostragem ideal do sensor se situa dentro das necessidades da aplicação, uma vez que a amostragem se realizou sob condições atmosféricas locais, sem exceder a gama de amostragem ideal.

4.1.3 Sensor de pressão barométrica

A monitorização da pressão atmosférica foi realizada com recurso ao sensor barométrico *BMP180* integrado numa *breakout* (Figura 11).

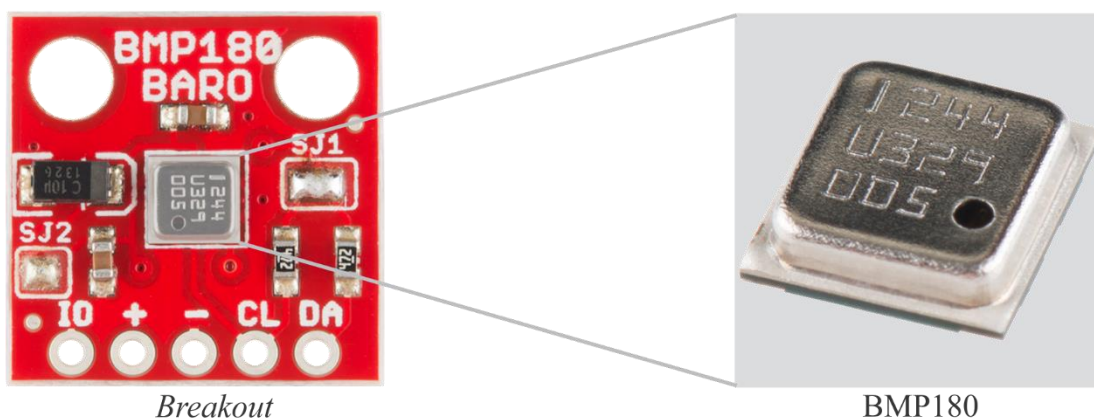


Figura 11 - Sensor barométrico.
 Fonte: Adaptado de Sparkfun, 2017

O *BMP180* é um sensor de baixo consumo com calibração de fábrica, operante na gama de temperatura entre -40 e 85°C. Porém, de acordo com a indicação do fabricante o sensor deve permanecer na gama de 0 a 65°C para obtenção de resultados de maior precisão. Além de medir a pressão atmosférica, o sensor também fornece a temperatura ambiente. Relativamente à pressão, o sistema possui uma resolução de 0,01 hPa, precisão de $\pm 0,12$ hPa e tempo de resposta médio de 3 a 51 ms de acordo com a resolução desejada, enquanto que em relação à temperatura, esta é com uma resolução de 0,1°C, precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ e tempo de resposta médio de 3 ms (BOSCH, 2015).

4.1.4 Sensor de metano

Dada a natureza da aplicação, que de acordo com alguns estudos publicados (Jackson *et al.*, 2014; Phillips *et al.*, 2013), apontam para concentrações de metano no ar muito baixas, abaixo dos 100 ppm, optou-se pelo sensor TGS2600, o qual, segundo os documentos técnicos é capaz de responder abaixo dos 100 ppm de metano.

O TGS2600 é um sensor do tipo semiconductor, com capacidade de deteção dos gases metano, monóxido de carbono, isobutano, etanol e hidrogénio. A resposta do sensor em diferentes concentrações de gás não é linear, mas segue um modelo logarítmico. O sensor possui uma elevada dependência da temperatura e humidade, sendo necessária correções para obtenção de resultados fiáveis (Figaro, 2012). Na Figura 12 são apresentadas as características do sensor, na qual é possível observar a sensibilidade do dispositivo para os diferentes gases alvo e também a sua dependência da temperatura e humidade.

Da análise da Figura 12, percebeu-se que alguns gases, principalmente o monóxido de carbono, poderiam conduzir a um efeito de sensibilidade cruzada durante as medições. Nesse contexto, Capone *et al.* (2004) recomendam a utilização de mais de um sensor ou de diferentes modos de operação do mesmo sensor para a determinação da concentração do gás de interesse. Assim, em conjunto com o TGS2600, fez-se uso de mais dois sensores, o TGS2611-C00 e o TGS6810. O TGS2611-C00 é um sensor semiconductor sensível ao etanol, hidrogénio, iso-butano e metano, enquanto que o TGS6811 é um sensor catalítico sensível ao metano, iso-butano e propano.

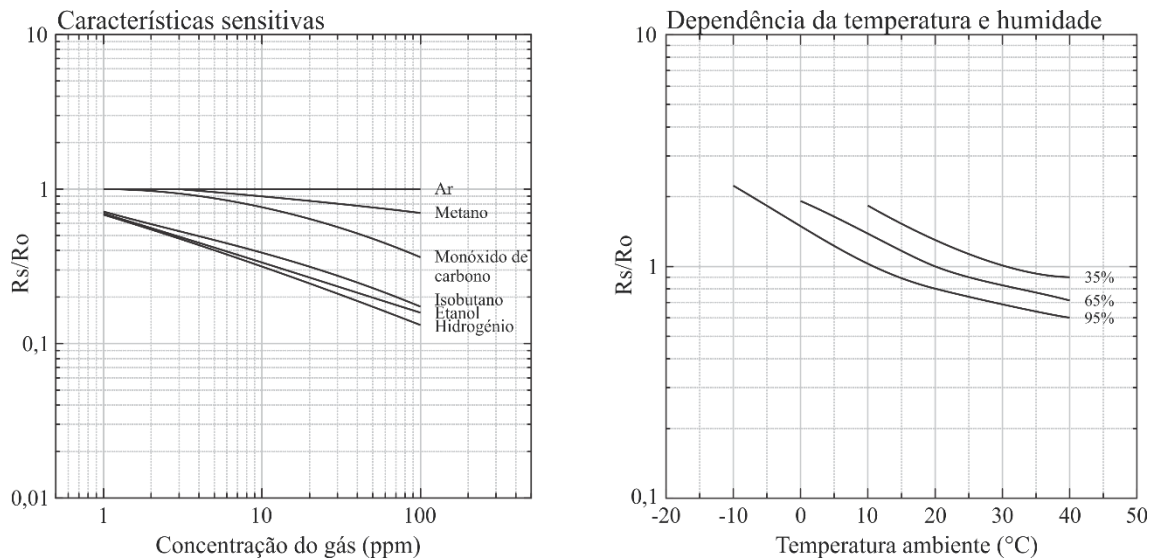


Figura 12 - Características do sensor de metano TGS2600.
 Fonte: Adaptado Figaro, 2012

A configuração do sensor TGS2600 utilizada no estudo, foi o circuito básico de referência apresentado no documento técnico do dispositivo (Figaro, 2012), com a aplicação do mesmo valor para a resistência de carga (R_L) visualizado no trabalho de Eugster e Kling (2012), uma resistência de precisão de $5\text{ k}\Omega / 1\%$. Na Figura 13 observa-se a configuração do sensor empregada no estudo.

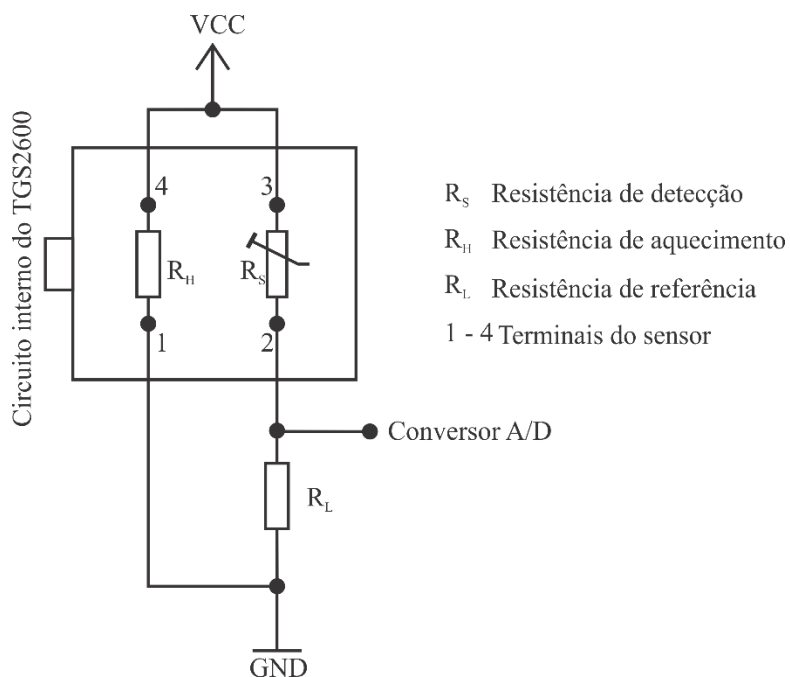


Figura 13 – Circuito básico de condicionamento do sensor de metano TGS2600.

Os terminais 1 e 4 do sensor são responsáveis pela alimentação do sistema de aquecimento, referenciado como uma resistência de aquecimento (R_H), encarregada pelo aquecimento do sensor até à temperatura de operação do dispositivo, a fim de favorecer as reações com o gás alvo. A parte de detecção do sensor é alimentada através dos terminais 2 e 3 e opera de modo semelhante a uma resistência ajustável (R_S), uma vez que o seu valor varia de acordo com a concentração do gás alvo. A resistência de carga (R_L) é uma referência utilizada para calcular a queda de tensão do sistema.

Acerca dos sensores adicionais de metano TGS2611 e TGS6810, o circuito de condicionamento de cada um deles é apresentado na Figura 14. Para o TGS2611 utilizou-se a mesma configuração do TGS2600, conforme especificado em suas informações técnicas. Quanto ao TGS6810, empregou-se um amplificador de sinal de tensão a fim de se elevar o sinal do sensor na presença de baixas concentrações de metano. Também, em conjunto do amplificador utilizou-se um filtro passa-baixo para reduzir os efeitos do ruído sobre o sinal do sensor.

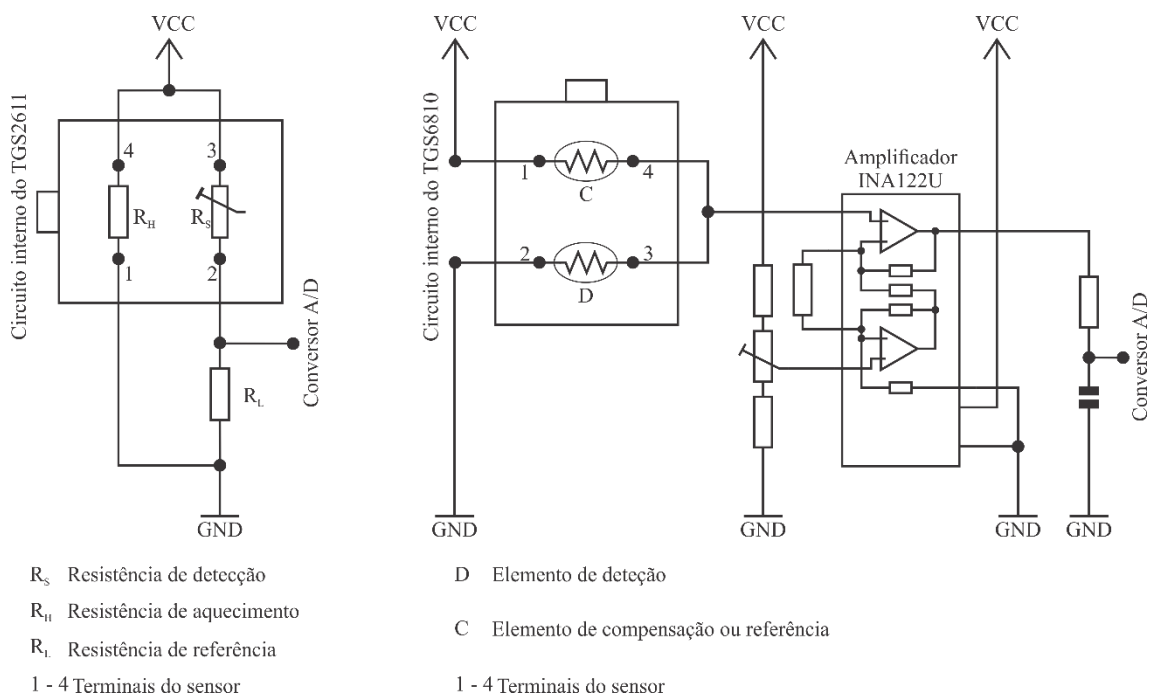


Figura 14 - Circuito de condicionamento dos sensores TGS2611 e TGS6811.

4.1.5 Módulo GPRS / GSM / GPS

A posição geográfica de cada ponto de amostragem foi adquirida a partir do módulo *SIM 808 GPS/GPRS/GSM* (Figura 15) que integra um sistema de navegação GPS e a tecnologia de comunicações móveis GPRS/GSM, que permite o envio dos dados por meio da rede móvel com a utilização de um *SIM Card* para um servidor remoto.

Além da aquisição das coordenadas geográficas, a implementação do módulo de comunicação móvel foi necessária para facilitar a operação da aplicação, uma vez que o envio dos dados para um servidor remoto, realizada pelo módulo GPRS / GSM / GPS em conjunto com o armazenamento local dos dados num cartão de memória, dispensaram a utilização de um computador permanentemente ligado ao sistema.

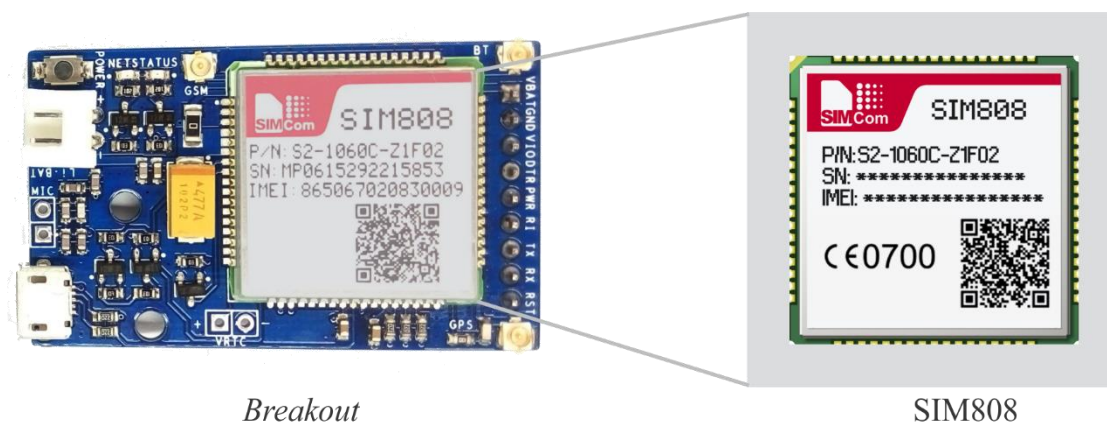


Figura 15 - Módulo SIM808.

Fonte: adaptado de Itead, 2016

O sistema GSM *Quad-Band* do módulo opera nas bandas de frequência de 850/900/1800/1900 MHz, o GPS possui 66 canais de aquisição e 22 de rastreamento proporcionando uma precisão horizontal menor que 2,5 m - erro circular provável (SIMCom, 2015). Em Portugal a rede GSM opera em duas faixas de frequência, a de 900 MHz e a de 1800 MHz, permitindo ao módulo o envio de dados de qualquer região do território nacional, desde que existe conexão com a rede móvel.

Os dados recolhidos pelo sistema de medição eram enviados para a rede de código aberto ThinkSpeak, uma rede que realiza a conexão do meio físico (sensores) com a internet, permitindo que os dados coletados sejam armazenados, exibidos e acessados de qualquer lugar. Esse tipo de aplicação também é conhecida como Internet das Coisas – do inglês *Internet of Things* (IoT).

Projeto Metano

ID do canal: 283156
Author: leofurst
Access: Públicos

Projeto acadêmico no âmbito da detecção de metano utilizando sensores de baixo custo

[Tweet](#) [Gosto](#) [Partilhar](#)

Data Export

MATLAB Analysis

MATLAB Visualization

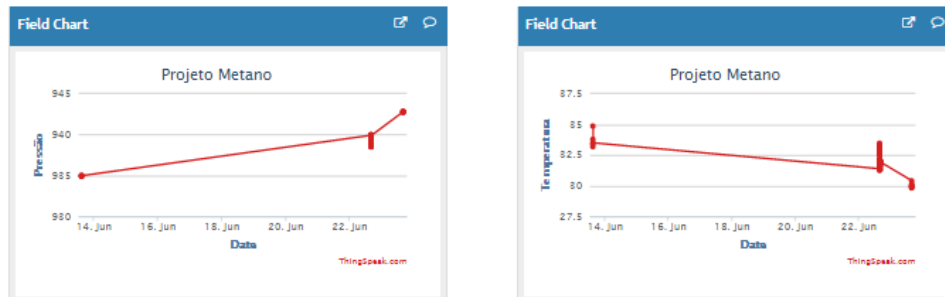


Figura 16 – Visualização da plataforma ThingSpeak

4.1.6 Módulo micro SD

Utilizou-se um módulo de cartão micro SD (Figura 17) como sistema de *backup* dos dados reunidos pelos sensores e também para permitir que o sistema operasse mesmo na ausência da rede móvel, evitando a total dependência da rede móvel e possibilitando o funcionamento do sistema em regiões com baixa ou nenhuma qualidade de sinal.

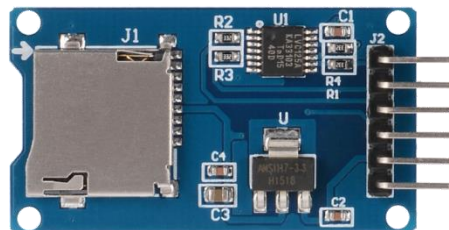


Figura 17 - Módulo micro SD.

O módulo permitiu que os dados das amostragens – data, pressão, temperatura, humidade relativa, resistência dos sensores de metano, latitude e longitude – fossem gravados num ficheiro de formato *.txt* (texto) num cartão micro SD, o qual poderia ser removido e os dados acedidos em qualquer computador com um leitor de cartão SD e importados para uma aplicação de tratamento de dados.

4.1.7 Ventilador

Inicialmente os testes foram conduzidos sem qualquer sistema de condução de ar, de modo que os sensores operavam de forma passiva. No entanto esta abordagem mostrou baixa eficiência, mesmo com uma fonte de metano muito próxima aos sensores. Deste modo incorporou-se um ventilador no sistema para forçar o ar ambiente a circular sobre os sensores (Figura 18), visto que, em trabalhos que utilizaram o mesmo modelo de sensores (Eugster e Kling, 2012; van den Bossche *et al.*, 2017), recorreu-se a sistemas ativos de circulação de ar com o uso de bombas a vácuo. Eugster e Kling (2012) assumiram que apesar do sensor de metano operar passivamente, o bombeamento de gás para o mesmo poderia resultar na melhoria da resolução do sinal, principalmente em amostragens em condições de baixa velocidade de vento.

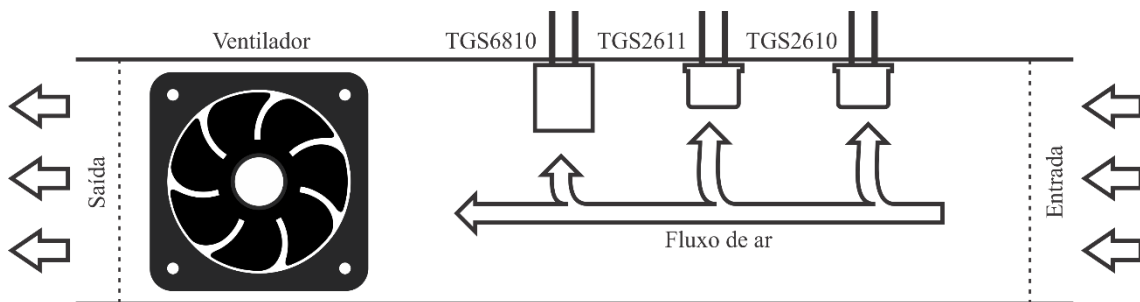


Figura 18 - Sistema de ventilação para circulação do ar implementado.

4.1.8 Ecrã LCD

Para visualização dos dados coletados em tempo real adicionou-se à aplicação um ecrã LCD de 16 colunas e 2 linhas, ou seja, o *display* era capaz de exibir 16 caracteres por linha. Deste modo, foi possível monitorar as variações de temperatura, pressão atmosférica, humidade relativa do ar e concentração de metano medidas em tempo real e *in loco* pelo sistema.

4.1.9 Alimentação

O fabricante do sensor TGS2600 recomenda que a tensão de alimentação da resistência de aquecimento do sensor seja mantida em 5V, posto que variações na tensão de entrada do sistema podem alterar o comportamento do sensor na presença do gás alvo.

Portanto, a utilização do sensor requereu a utilização de uma fonte estável de energia. Na Figura 19 são exibidas as alterações previstas pelo fabricante para a relação R_s/R_0 quando a tensão de alimentação varia entre 4,0 e 6,0V.

Numa fase inicial do trabalho, a alimentação do sistema era fornecida pela plataforma Arduino Mega. No entanto, no decorrer dos ensaios desenvolvidos, verificou-se que a plataforma não era capaz de fornecer uma tensão estável de 5V, resultado do elevado número de periféricos a alimentar. Deste modo, optou-se pela utilização de uma fonte externa, atribuindo à plataforma Arduino somente a função de aquisição e processamento dos dados. Para tal, utilizou-se nos testes iniciais uma fonte regulável de alimentação fixa, pela qual foi possível fornecer uma tensão estável de 5V para o sistema. No entanto, para conferir portabilidade ao sistema, desenvolveu-se um sistema alimentado a bateria de níquel/cádmio de 12V e 5Ah em conjunto com um regulador de tensão Lm317, que permite a redução da tensão de 12V da bateria para os 5V necessários para alimentação do sistema.

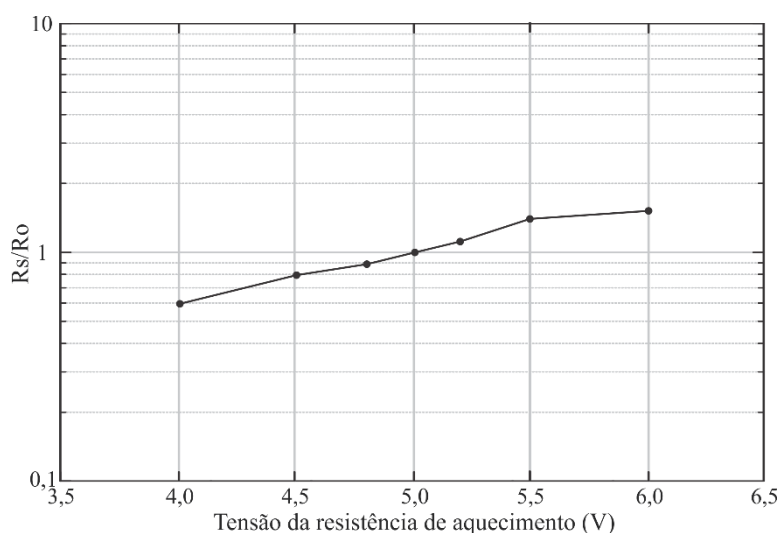


Figura 19- Dependência da tensão da resistência de aquecimento.
Fonte: Adaptado Figaro, 2012

4.1.10 Evolução da estrutura do sistema

Inicialmente, na fase dos testes preliminares, o sistema foi montado com a utilização de matrizes de contato (Figura 20), conhecidas como *breadboards*, sobre as quais é possível a adição de componentes e terminais eletrônicos sem soldadura, facilitando a modificação, adaptação e remoção dos componentes de acordo com as características da aplicação desejada.

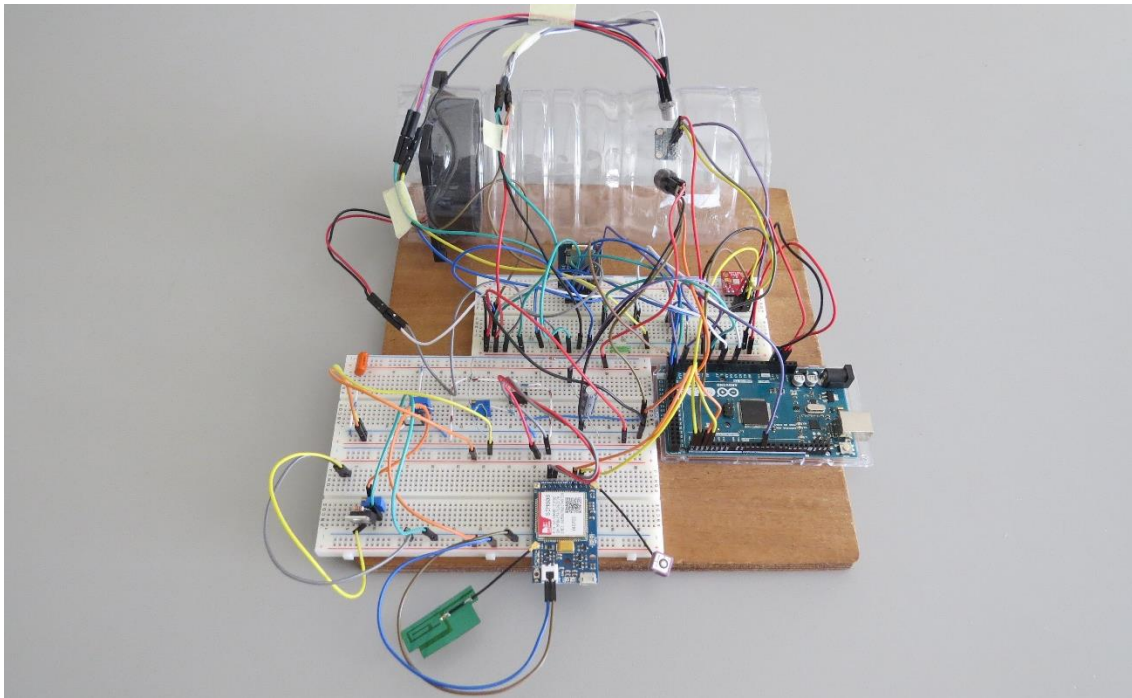


Figura 20 – Sistema estático de medição de gás metano.

Nesta etapa, os testes eram realizados em ambientes com fácil acesso a uma fonte de energia, dispensando a utilização de baterias, sendo o objetivo pretendido a calibração do sensor e a verificação da sua sensibilidade às variáveis ambientais e ao gás metano.

Após a calibração do sensor TGS2600 e os testes preliminares, o sistema foi modificado para se tornar um sistema portátil (Figura 21), mais compacto, dispensando a utilização de uma fonte fixa de energia, através do uso de uma bateria de níquel/cádmio de 12V e 5Ah. Para isso, os componentes do sistema foram organizados de forma a diminuir o espaço utilizado e o ventilador responsável pela circulação do ar para os sensores foi substituído por um de diâmetro menor, passando de 100 mm para um de 40 mm. O sistema foi então disposto dentro de um recipiente plástico em conjunto com uma bateria para facilitar o transporte e manuseio durante as amostragens em campo.

Após definidos os componentes eletrônicos que seriam utilizados na aplicação, e a fim de consolidar o sistema, prosseguiu-se para a implementação do sistema em PCB (*printed circuit board*) ou placa de circuito impresso. O esquemático da aplicação e o *design* da placa foram desenvolvidos com o auxílio ao *software* Autodesk Eagle. O programa é designado como um EDA (*electronic design automation*), classe de *softwares* utilizados para o desenvolvimento de circuitos impressos, permitindo a criação de diagramas de circuito/ esquemas eletrônicos e o desenho da placa. O esquemático, é um arquivo no formato *.sch*, que contém a representação gráfica simplificada do sistema, sem

considerar as dimensões reais dos componentes, mas pela qual são definidos os componentes, os valores e as ligações necessárias para o circuito. Após a criação e desenvolvimento do esquemático, tem-se a geração do *design* do circuito, pelo qual todos os componentes definidos anteriormente são importados para um arquivo no formato *.brd*, com as dimensões e formatos reais, permitindo assim a criação e edição do circuito em escala real, para posterior fabricação da placa impressa.

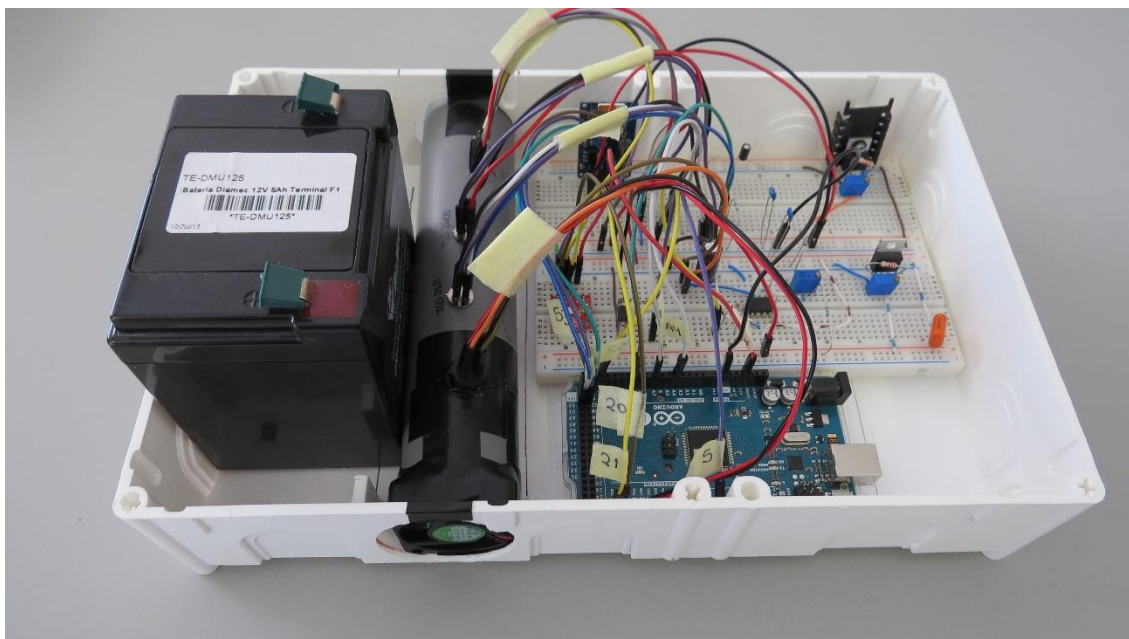


Figura 21 – Sistema portátil de medição de gás metano.

O esquemático da aplicação pode ser encontrado no Anexo A, onde são apresentados os componentes e os valores das resistências e condensadores utilizados no sistema. O desenho da aplicação foi pensado para acoplamento à placa Arduino Mega, de modo a diminuir ao máximo a utilização de conectores e facilitar a miniaturização. Para isso foi necessária a criação de uma placa *dual-layer*, na qual as conexões entre os componentes ocupam tanto a parte superior, como a parte inferior do circuito impresso. O *design* das duas camadas pode ser observado no Anexo B. Também, com o propósito de facilitar a visualização da placa de circuito impresso, foi construído um modelo tridimensional, visualizado no Anexo C, apresentando todos os componentes soldados, indicando o aspecto visual que a placa teria após impressão e montagem dos componentes. Adicionalmente, a PCB foi projetada para utilizar uma bateria recarregável de polímero de lítio de 7,4V, a qual transmitia a energia para quatro reguladores de tensão, responsáveis por ajustar a tensão de 7,4V para 5V, 4V, 3,3V e 3 V, requeridas para

alimentar os diversos sensores empregados na aplicação. As referências dos componentes podem ser visualizadas no Anexo D. Na Figura 22 tem-se a apresentação placa de circuito impresso, com os módulos e sensores acoplados sobre a placa.

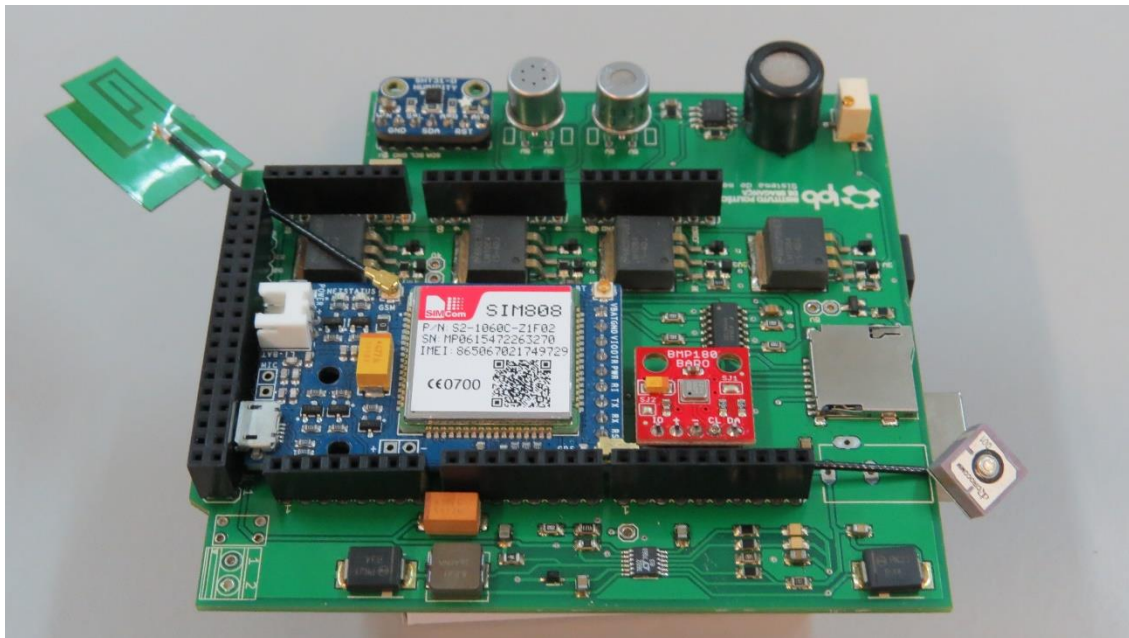


Figura 22 - Placa de circuito impresso com os sensores e módulos acoplados.

O Anexo E apresenta o código completo desenvolvido para a aplicação. No Anexo F são exibidas algumas imagens relativas ao sistema final, inserido em um invólucro de madeira para garantir a proteção e portabilidade da aplicação. No Anexo G é apresentada a Logomarca criada para caracterizar a aplicação.

4.2 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA

A calibração do sistema foi realizada por meio da utilização de um padrão de metano de 744 ppm e ar de diluição 21% de oxigênio e 79% de azoto (Figura 23). Para a diluição do padrão de metano fez-se uso do sistema MCZ-MK5, através do qual foi possível gerar fluxos de ar com diferentes concentrações de metano e proceder à medição das mesmas com o sensor. Os dados foram processados para obtenção da variação da resistência do sensor no decorrer do ensaio. Deste modo, foi possível encontrar a relação entre a resistência do sensor e as diferentes concentrações de metano e conseqüentemente a construção da curva de calibração.

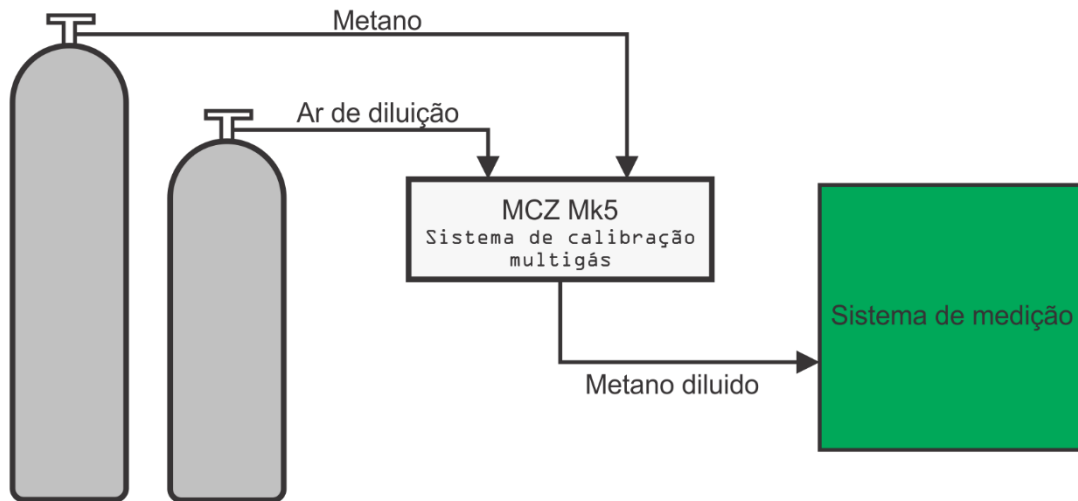


Figura 23 - Sistema de calibração utilizado.

Na Figura 24 encontra-se o ensaio completo de calibração, apresentando as variações da resistência do sensor para as diferentes concentrações de metano. A figura contém ainda o gráfico de temperatura e humidade relativa, necessário para avaliar a resposta do sensor a estas variáveis.

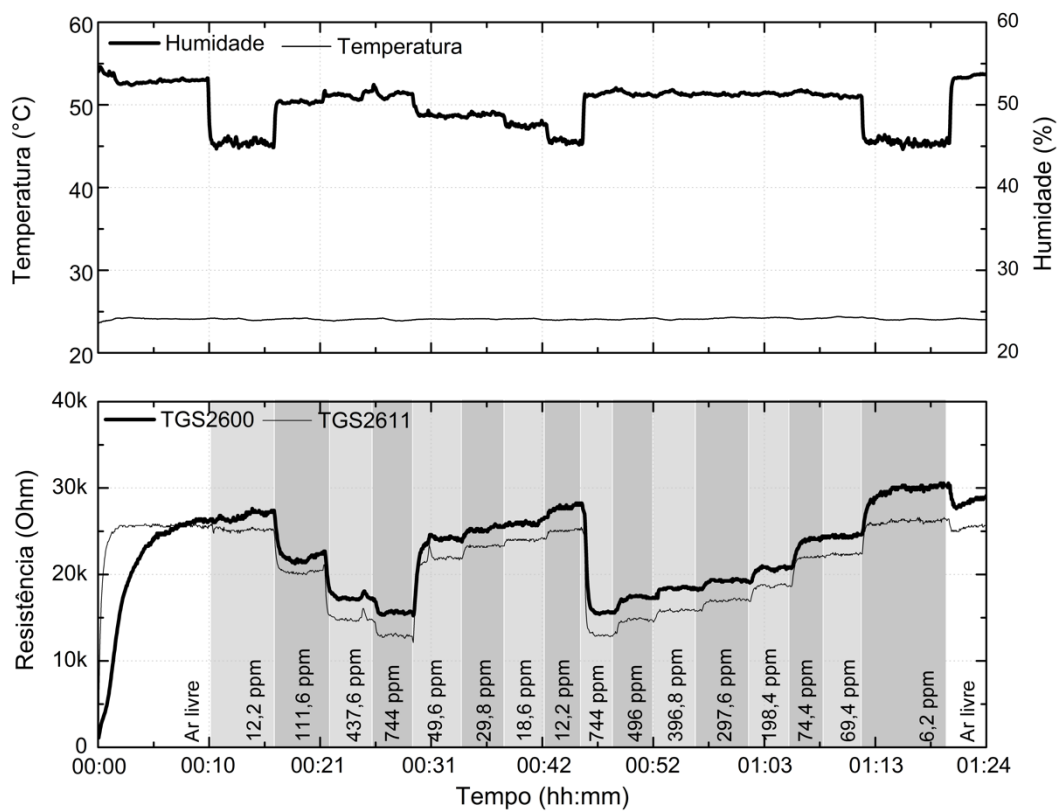


Figura 24 - Ensaio de calibração do sensor TGS2600 apresentando as variações da resistência do sensor para diferentes concentrações de metano.

Observou-se que em alguns patamares em que a temperatura e a humidade relativa se mantiveram constantes ocorreu a variação dos valores de resistência, indicando que o sensor respondeu somente à variação das concentrações de metano. Com os dados obtidos no ensaio de calibração foi possível a extração dos valores médios de resistência para as diferentes diluições de metano, que, posteriormente, foram organizados num gráfico para obtenção da curva de calibração do sensor. Considerando que durante o ensaio de calibração a resposta do sensor apresentava a influência da temperatura e da humidade relativa, tornou-se necessário o ajuste do valor da resistência, a fim de considerar o efeito dessas variáveis sobre a resposta do sensor.

Conforme verificado nos documentos técnicos do sensor, o equipamento possui uma resposta não linear ao metano, pelo que se aplicou um ajuste logarítmico para a modelação do fenómeno. A curva resultante sem a correção para a temperatura e humidade relativa, (Figura 25), apresentou um elevado coeficiente de determinação, 0,97, revelando que o modelo obtido apresenta uma elevada representatividade do processo.

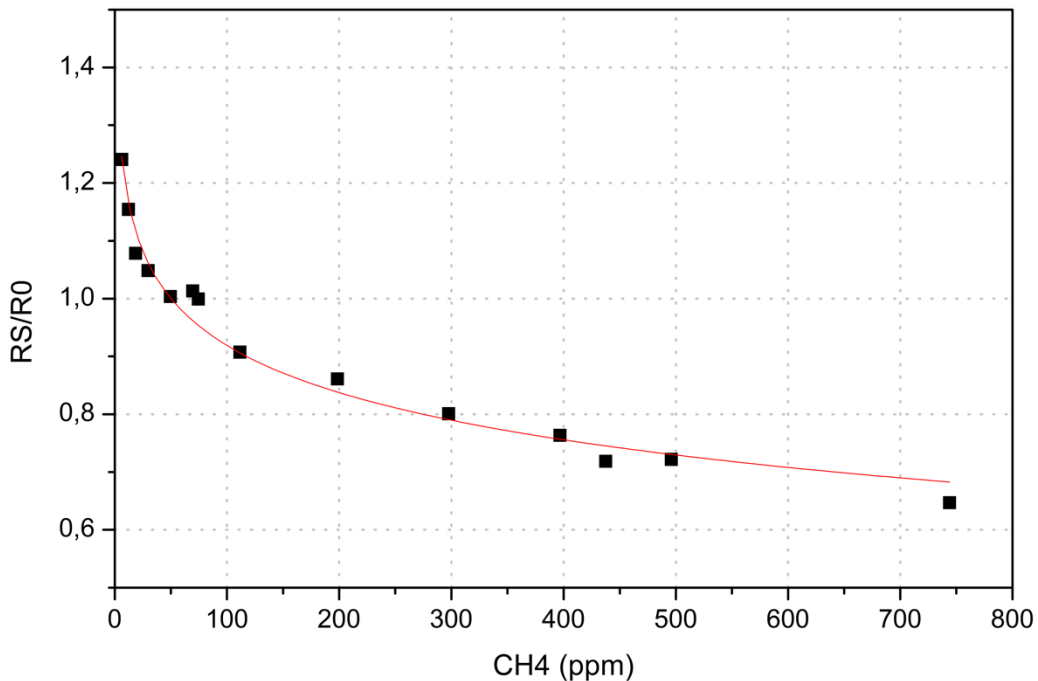


Figura 25 - Curva de calibração TGS2600 sem a correção em relação à temperatura e humidade relativa do ar.

$$\frac{R_s}{R_0} = 1,46105 - 0,11772 \times \log[CH_4] \quad (1)$$

$$R^2 = 0,9759$$

Após a aplicação da correção (Figura 26), foi possível a construção de uma curva com um coeficiente de determinação superior a 0.99, um resultado expectável, considerando que as correções foram aplicadas com o intuito de anular o efeito da temperatura e humidade relativa sobre as leituras realizadas pelo sensor.

Para concentrações inferiores a 200 ppm, a curva de calibração possui maior coeficiente angular, conseqüentemente menores variações na concentração de metano acarretam maiores variações na resistência do sensor, logo o sensor possui maior resolução para esta gama de amostragem. Para essa gama a resolução média do sensor é de 3,69 ppm. Na gama entre os 200 e 744 ppm, a curva de calibração exhibe uma certa tendência linear, possuindo menor coeficiente angular. Conseqüentemente, para concentrações acima dos 200 ppm pequenas variações na concentração de metano conduzem a baixas variações na resistência do sensor, resultando na queda da resolução do sensor (resolução média de 10,92 ppm). Essa característica do sensor, tornou-se uma vantagem para a aplicação, considerando o trabalho de Jackson *et al.* (2014), que analisou as fugas de gás natural em Washington e verificou uma concentração máxima de metano no perímetro urbano de 88,6 ppm, dentro da gama a qual o sensor possui maior resolução.

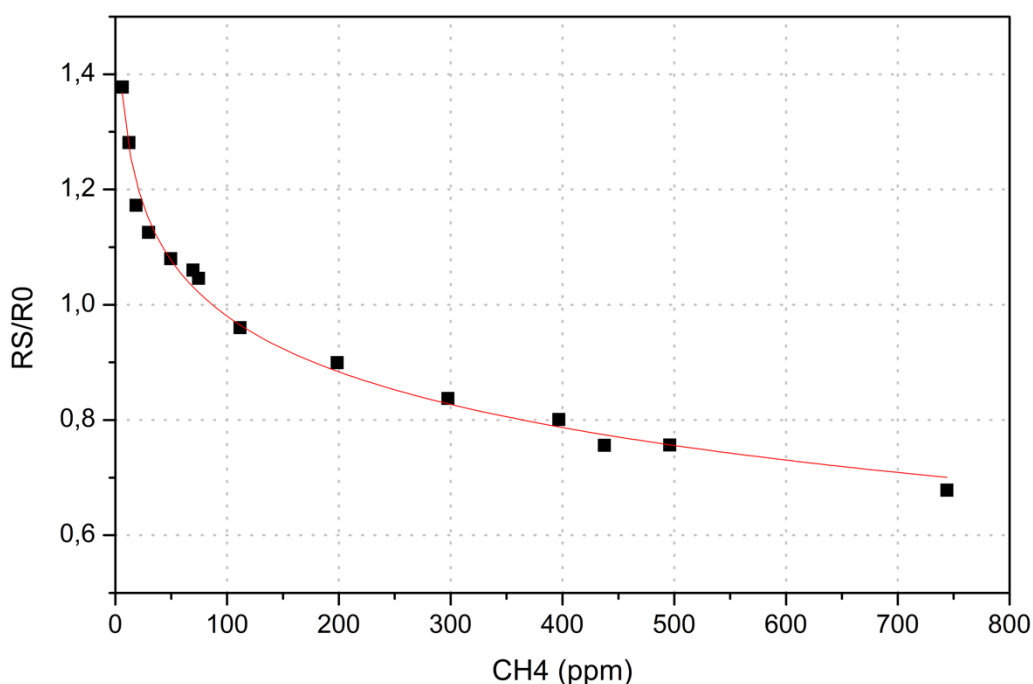


Figura 26 - Curva de calibração TGS2600 com a correção em relação a temperatura e humidade relativa do ar.

$$\frac{R_S}{R_0} = 1,62189 - 0,13935 \times \log[CH_4] \quad (2)$$

$$R^2 = 0,99015$$

4.3 PROCESSAMENTO DE SINAL

4.3.1 Conversão do sinal analógico

Os dados medidos pelo sensor foram recolhidos por uma porta analógica do Arduino Mega e convertidos para valores decimais de 0 a 1023, de modo ser necessário a conversão dos valores decimais para uma unidade conhecida de concentração. Os valores decimais possíveis para a conversão encontram-se limitados pela resolução do conversor Analógico-Digital (A/D) interno do Arduino de 10 bits. O primeiro passo é a transformação dos valores decimais para unidade de tensão (Volts). Considerando que a tensão de referência das portas analógicas do Arduino é 5 V, para determinar a tensão medida divide-se a tensão de referência pelo número máximo de valores decimais possíveis de serem representados pelo conversor A/D, sendo este 1024. Assim, obtém-se a tensão equivalente para cada valor digital resultado da conversão.

Determinada a tensão de saída do sensor, foi necessário converter o valor de tensão para a unidade de resistência (Ohm), sendo então aplicada a Equação 3, disponibilizada no documento técnico do sensor TGS2600 (Figaro, 2012), a qual estabelece uma relação entre a tensão de alimentação (V_C), a tensão de saída (V_{out}) e a resistência de carga (R_L) para cálculo do valor resistivo do sensor (R_s). Note-se que o sensor usado apresenta uma variação da sua resistência em função da variação da concentração de metano.

$$R_s = \frac{V_C - V_{out}}{V_{out}} \cdot R_L \quad (3)$$

Conhecendo o valor de R_s , tornou-se necessário determinar o valor da resistência em ar livre (R_0), uma vez que a concentração de metano é calculada através de uma relação de R_s/R_0 com valores conhecidos de metano. Essa relação foi estabelecida através da calibração do sistema, possibilitando identificar a concentração de metano.

4.3.2 Determinação da resistência em ar livre (R_0)

O fabricante especifica uma relação máxima de $R_s/R_0=1$, em que R_0 representa a resistência medida ao ar puro em condições controladas de temperatura e humidade

relativa de 20°C e 65%, repetivamente. No entanto, na impossibilidade de controle destas variáveis, adotou-se como R_0 , a resistência observada ao ar livre para um cenário próximo das condições indicadas pelo fabricante para a determinação da resistência de referência R_0 . Desta forma, na construção da curva de calibração e durante os ensaios realizados, obteve-se um uma relação R_s/R_0 maior que 1, indicando somente o deslocamento da linha de resposta do sensor, uma vez que todos os resultados estão em relação a R_0 . Este procedimento e o seu efeito na relação R_s/R_0 foram semelhantes aos relatados por Eugster e Kling (2012).

Conforme mencionado no tópico anterior, a resistência ao ar livre foi necessária para estabelecer a relação R_s/R_0 para posterior aplicação na equação da curva de calibração. Considerando a capacidade do sistema de monitorar a temperatura e humidade relativa do ar, vários ensaios ao ar livre foram conduzidos para verificar o comportamento do sensor. A partir dos dados recolhidos, seleccionou-se o conjunto em que a temperatura e humidade se aproximaram mais das condições de teste, deste conjunto retirou-se a média da resistência do sensor para um período de tempo de 15 minutos. Esse valor foi fixado como R_0 do sistema e utilizado para construção da curva de calibração e para a conversão do sinal do sensor para concentração em ppm.

4.3.3 Correção de temperatura e humidade relativa do ar

Considerando a elevada dependência do sensor em relação à temperatura e humidade relativa do ar, aplicou-se um modelo de correção do sinal. O modelo foi construído com base nas características de dependência do sensor apresentadas pelo fabricante no seu documento de referência (Figaro, 2012), sendo utilizados os dados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores típicos de R_s/R_0 em função da temperatura e humidade.

Temperatura (°C)	Humidade relativa (%)		
	40%	65%	85%
10	1,61	1,42	1,25
20	1,3	1	0,93
30	0,99	0,8	0,7
40	0,78	0,61	0,54
50	0,63	0,48	0,43

Os dados da Tabela 7 foram organizados na Figura 27 e, em seguida aplicou-se uma interpolação de quarto grau para cada conjunto de dados, resultando em três

polinómios conhecidos, representando as curvas de humidade relativa do ar de 40, 65 e 85%.

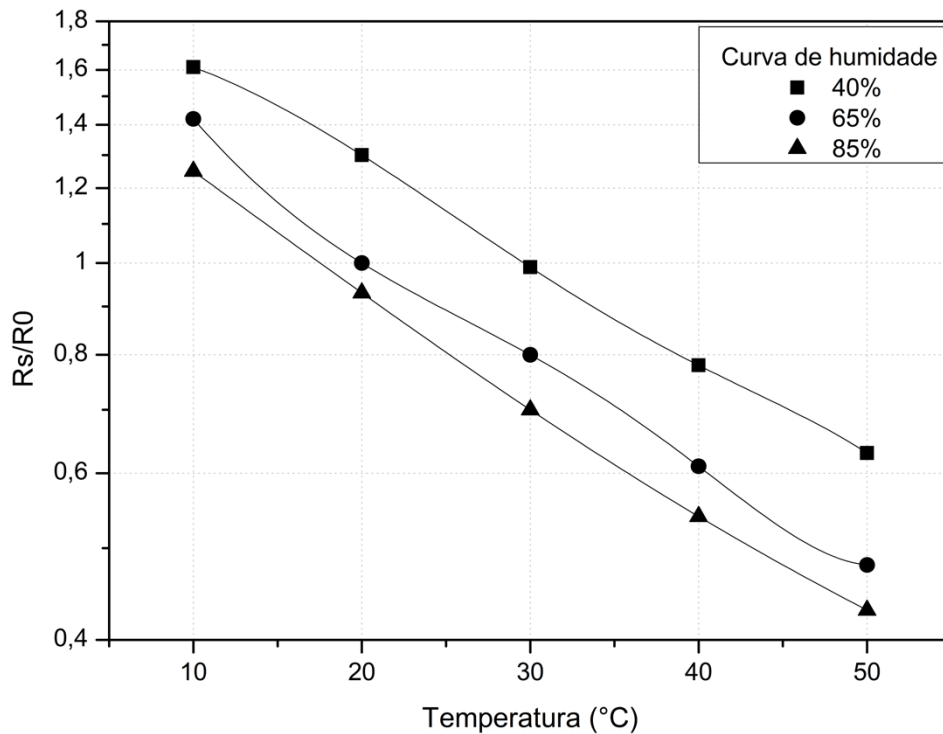


Figura 27 – Curvas de dependência de R_s/R_0 para diferentes temperaturas e humidades relativas do ar.

Fonte: Adaptado Figaro (2012)

Os polinómios obtidos com o ajuste polinomial são apresentados nas Equações 4, 5 e 6. Para todas as equações o coeficiente de determinação R^2 encontrado foi de 1. Considerando que as curvas obtidas representam apenas três níveis de humidade relativa, para valores de humidade relativa do ar intermédios, aplicou-se uma interpolação linear a fim de se melhorar o modelo de correção de temperatura e humidade relativa.

$$40\% \text{ HR} \quad \frac{R_s}{R_0} = -6 \times 10^{-7}T^4 + 8 \times 10^{-5}T^3 - 3 \times 10^{-3}T^2 + 0,0165T + 1,68 \quad (4)$$

$$65\% \text{ HR} \quad \frac{R_s}{R_0} = 1 \times 10^{-6}T^4 - 1 \times 10^{-4}T^3 + 7 \times 10^{-3}T^2 - 0,1677T + 2,53 \quad (5)$$

$$85\% \text{ HR} \quad \frac{R_s}{R_0} = -9 \times 10^{-19}T^4 - 3 \times 10^{-6}T^3 + 6 \times 10^{-4}T^2 - 0,0492T + 1,68 \quad (6)$$

A interpolação utilizada entre os polinómios, (Equação 7), permitiu a correção para múltiplos valores de humidade relativa do ar. Para valores menores que 40% e

maiores que 85% de humidade relativa, aplicou-se uma extrapolação linear baseada nos valores encontrados para as curvas de 40% e 65% ou 65% e 85%. Deste modo, a correção era feita primeiro com a aplicação das Equações 2, 3 e 4 com a temperatura medida no local, descobrindo-se o valor do multiplicador de R_s/R_0 para cada uma das curvas de humidade relativa do ar. Com os três valores conhecidos aplicava-se a interpolação ou extrapolação linear, (Equação 7 ou Equação 8), entre as curvas de humidade e os valores de R_s/R_0 conhecidos, descobrindo-se o multiplicador de R_s/R_0 para a humidade relativa real. Neste caso, considerou-se o eixo y correspondente à razão R_s/R_0 e o eixo z correspondente à humidade relativa.

Interpolação
$$y = y_0 + (y_1 - y_0) \frac{z - z_0}{z_1 - z_0} \quad (7)$$

Extrapolação
$$y = y_{-1} + (y_0 - y_{-1}) \frac{z - z_{-1}}{z_0 - z_{-1}} \quad (8)$$

Com a aplicação da interpolação linear, foi possível a aquisição de curvas múltiplas entre as curvas de humidade relativa, melhorando o ajuste de temperatura e humidade de acordo com os valores observados em campo. Na Figura 28 são apresentadas algumas das curvas construídas através do ajuste realizado.

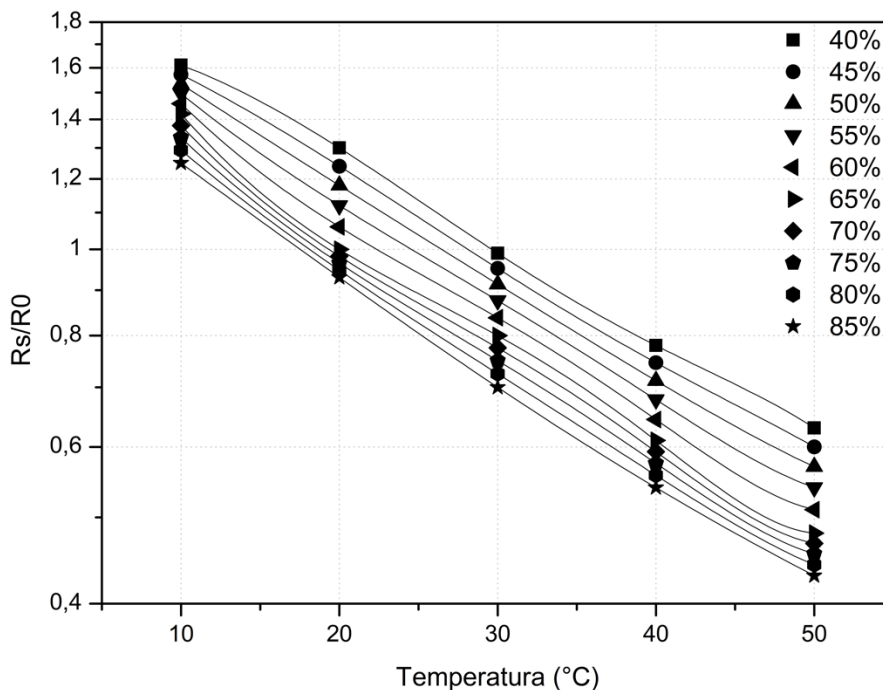


Figura 28 - Múltiplas curva de dependência de R_s/R_0 em relação à temperatura e humidade relativa do ar.

4.4 ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE MEDIÇÃO DE METANO

O trabalho foi desenvolvido no município de Bragança, localizado nas coordenadas geográficas 41° 48' 20" N e 6° 45' 25". Bragança é a capital do distrito de Bragança, localizada na região nordeste de Portugal continental, na região conhecida como Trás-os-Montes. O distrito é limitado pela fronteira com a Espanha nas direções norte e leste, a este pelo distrito de Vila Real e ao sul pelos distritos de Viseu e Guarda. A área do município corresponde a 1173,57 km², com uma população residente de 35341 habitantes distribuídos em 49 freguesias (Editora Porto, 2017; INE, 2011, 2016).

4.4.1 Ensaios preliminares

Com o intuito de verificar o comportamento do sensor ao longo do tempo, e a sua resposta em função da temperatura e da humidade relativa do ar, realizaram-se vários testes em ambiente sem fontes de metano, sendo apresentados um de 24 horas de duração e outro de 7 dias.

Testes na presença de fontes de metano foram conduzidos no estábulo de pequenos ruminantes (ovinos e caprinos) da Escola Superior de Agrária do Instituto Politécnico de Bragança (Figura 29), localizada dentro do perímetro urbano do município de Bragança, para analisar a resposta do sensor à presença do gás. O local foi definido em virtude da extensa literatura publicada, que comprova as emissões originadas dos dejetos ovinos e do processo digestivo de animais ruminantes (Leuning *et al.*, 1999; Moss *et al.*, 2000; Waghorn *et al.*, 2002; Vac *et al.*, 2013), além da ausência de fontes de interferência cruzada para o sensor.



Figura 29 – Estábulo de ovinos (esquerda) e cama de palha (direita).

Vários ensaios de amostragem foram realizados no estábulo; o primeiro no dia 20 de abril de 2017, sem animais confinados, com duração de 35 minutos e taxa de amostragem de 2 segundos utilizando somente o sensor TGS2600. O segundo no dia 21 de abril de 2017, com a presença dos animais, 60 minutos de duração e taxa de amostragem de 2 segundos, mas com a utilização dos três sensores de metano disponíveis. Ainda, um terceiro teste foi conduzido no local, no dia 15 de maio, totalizando 210 minutos, em que se verificou a concentração de metano no estábulo sem a presença de animais e com posterior entrada dos animais, de modo a ser possível analisar a mudança de sinal para situações distintas. Os ensaios foram dirigidos em ciclos de exposição ao ar livre e exposição ao metano, a fim de observar a variação do sinal do sensor para as diferentes atmosferas.

4.4.2 Monitorização de metano em ambiente urbano

Apesar dos esforços para aquisição dados sobre a rede de distribuição de gás da cidade de Bragança, não se obteve nenhuma informação a respeito. Deste modo, os pontos de amostragem foram identificados visualmente em diversas vias da cidade de Bragança, através da localização das caixas de manobras de gás natural. Após identificados os pontos de amostragem, foram realizadas medições junto às tampas, a fim de aumentar a probabilidade de identificação do gás metano, caso houvesse vazamentos. As medições foram realizadas no horário compreendido entre as 4:00 e 8:00 h, por ser previsível uma maior estabilidade da atmosfera durante esse período matinal e por ser expectável um menor fluxo de automóveis, de modo a minimizar a interferência de outros gases na resposta do sensor. Considerando que durante os ensaios preliminares realizados, o sensor TGS2600 apresentou um tempo de aquecimento variando entre 8 e 12 minutos, decidiu-se realizar as amostragens com um período inicial para aquecimento do sistema de 15 minutos seguidos de ciclos de 5 minutos de exposição no ponto de amostragem e 5 minutos de exposição ao ar livre, permitindo ao sensor um tempo de recuperação caso reagisse ao metano.

Os primeiros ensaios no perímetro urbano foram realizados na Zona Histórica de Bragança durante os dias 05, 06 e 07 de outubro de 2017. Na Figura 30 visualizam-se os pontos de amostragem para os diferentes ensaios realizados na região. Tendo um caráter mais de testar a metodologia adotada e a resposta do sensor no campo, realizou-se a primeira amostragem, conduzida em apenas dois pontos..



Figura 30- Pontos de amostragem na Zona Histórica de Bragança com identificação das diferentes amostragens realizadas.

Também foram realizados dois ensaios na Avenida das Forças Armadas, cujos circuitos de amostragem podem ser visualizados na Figura 31. Neles é possível observar os pontos de amostragem para os ensaios realizados nos dias 09 e 11 de outubro de 2017.



Figura 31 - Pontos de amostragem na Avenida das Forças Armadas com a identificação das diferentes amostragens realizadas.

No Bairro da Misericórdia foram conduzidas amostragem em treze pontos de análise, cuja distribuição espacial está apresentada na Figura 32.



Figura 32 - Pontos de amostragem no Bairro da Misericórdia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPORTAMENTO DO SENSOR AO LONGO DO TEMPO

Considerando que nesta fase se tinha o objetivo de aferir a sensibilidade do sistema ao metano, optou-se por apresentar os resultados normalizados relativamente ao valor máximo obtido durante o período de amostragem. No teste de 24 horas realizado (Figura 33) observa-se o comportamento dos três sensores utilizados no estudo ao longo do tempo. O TGS2600 e TGS2611, sendo ambos sensores semicondutores, possuem um comportamento semelhante, observando que a sua resposta sofre uma grande influência das variáveis ambientais – temperatura e humidade relativa do ar. Nota-se também que o TGS6810 possui uma resposta estável com pouca influência da temperatura e humidade relativa do ar. A variação observada entre as 2 e 6 horas no sinal do sensor TGS6810, correspondeu a um ruído gerado pelo sistema, um sinal elevado em virtude da utilização de um amplificador de sinal para esse sensor.

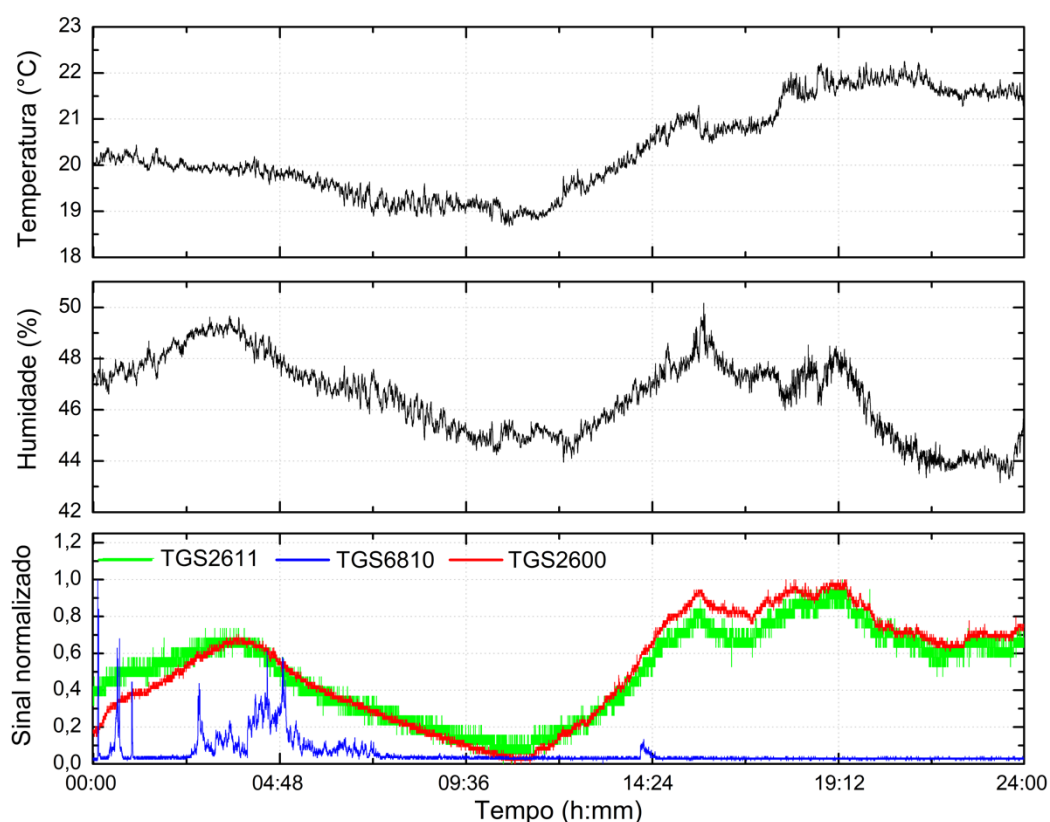


Figura 33 - Evolução da resposta dos sensores ao longo de 24 horas em ambiente fechado livre de fontes de metano e monóxido de carbono.

No ensaio de 7 dias apresentado na Figura 34, também foi observado um comportamento semelhante dos sensores com os testes anteriormente realizados. Essa resposta dos dispositivos era expectável, considerando as características atribuídas a cada um dos sensores.

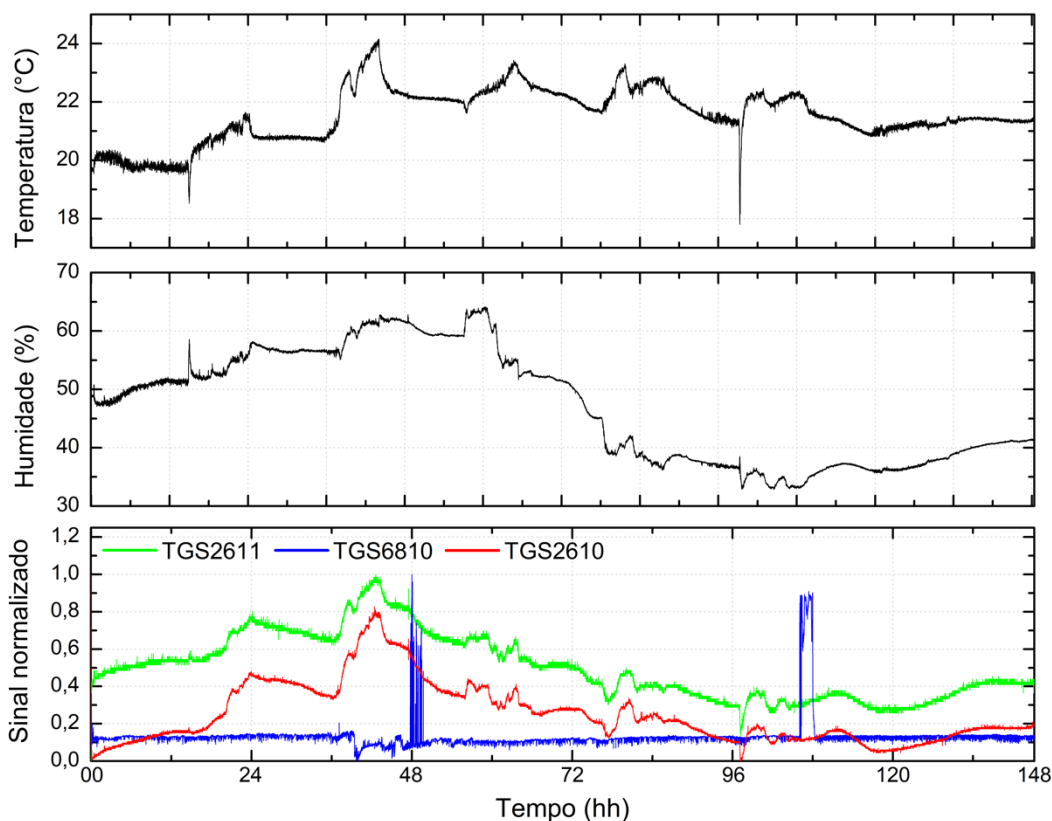


Figura 34 - Evolução da resposta dos sensores ao longo de 7 dias em ambiente fechado livre de fontes de metano e monóxido de carbono.

5.2 CONCENTRAÇÕES DE METANO EM ESPAÇOS PARA ANIMAIS

Na Figura 35 encontram-se organizados os valores obtidos com o ensaio realizado no dia 20 de abril. Com a obtenção da curva de calibração e do ajuste em função da temperatura e humidade relativa do ar, determinou-se a concentração de metano para os testes realizados no estábulo de pequenos ruminantes.

O primeiro patamar observado nos gráficos corresponde ao arranque do sistema, período necessário para promover o aquecimento do sensor e, por conseguinte, a estabilização do sinal. Observa-se na figura que o sinal do sensor aumentou significativamente quando mantido no interior do estábulo, tendo sofrido uma descida, de forma bem notória após a exposição do sensor ao ar ambiente. O decréscimo do sinal ocorre de forma suave, descrevendo um formato curvilíneo. Essa tendência corresponde

ao tempo de regeneração do sensor após exposição aos gases alvo, que durante a fase de teste variou entre 3 e 8 minutos. No primeiro ciclo de amostragem, a concentração média de metano medida no estábulo foi de 33,7 ppm e durante o segundo ciclo observou-se uma concentração média de 234,3 ppm.

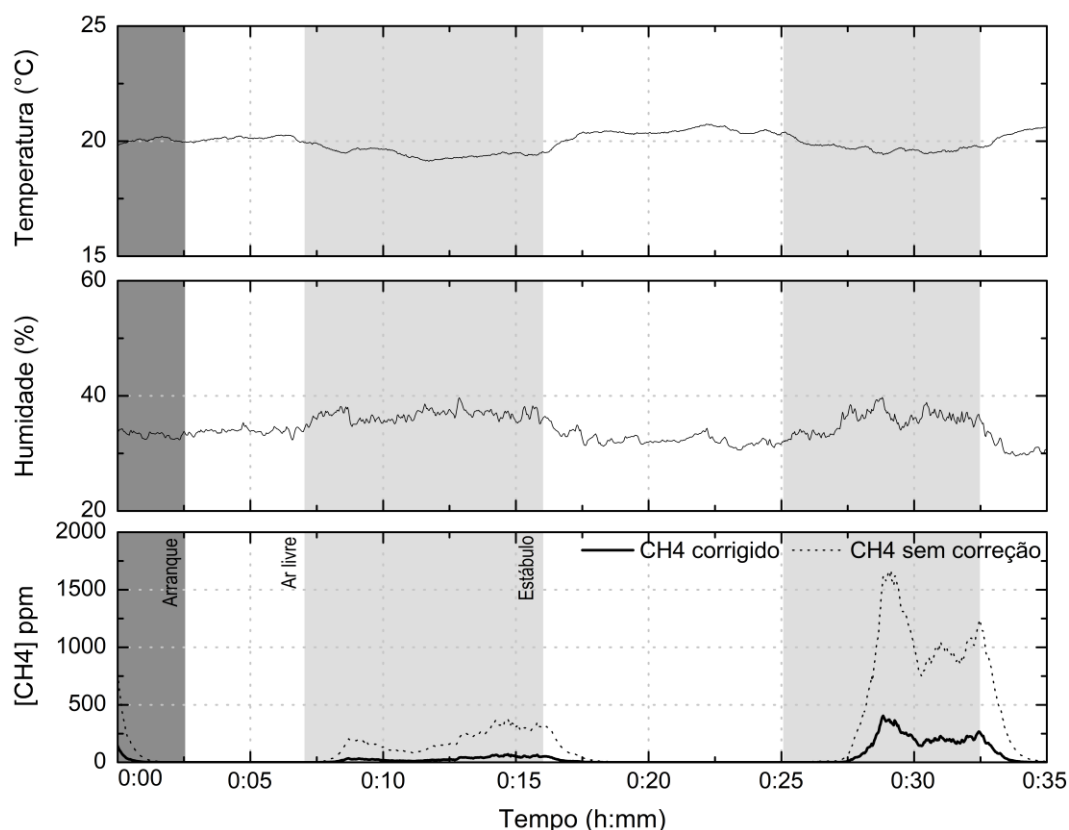


Figura 35 - Ensaio TGS2600 dia 20 de abril realizado no estábulo de pequenos ruminantes da Escola Superior de Agrária.

Também se visualiza uma diferença nos valores entre a primeira e a segunda exposição. Acredita-se que essa variação esteja relacionada com a instabilidade da atmosfera no interior do estábulo, uma vez que a produção de metano não é uniforme sobre a superfície e as instalações possuem aberturas que promovem a ventilação do recinto de maneira não homogénea.

Os dados obtidos com o ensaio do dia 21 de abril foram compilados na Figura 36. Inicialmente visualiza-se o período de arranque do sistema realizado ao ar livre, seguindo-se ciclos de exposição à atmosfera do estábulo e à atmosfera exterior. Neste ensaio, registrou-se maior variabilidade do sinal em comparação com o realizado no dia 20 de abril.

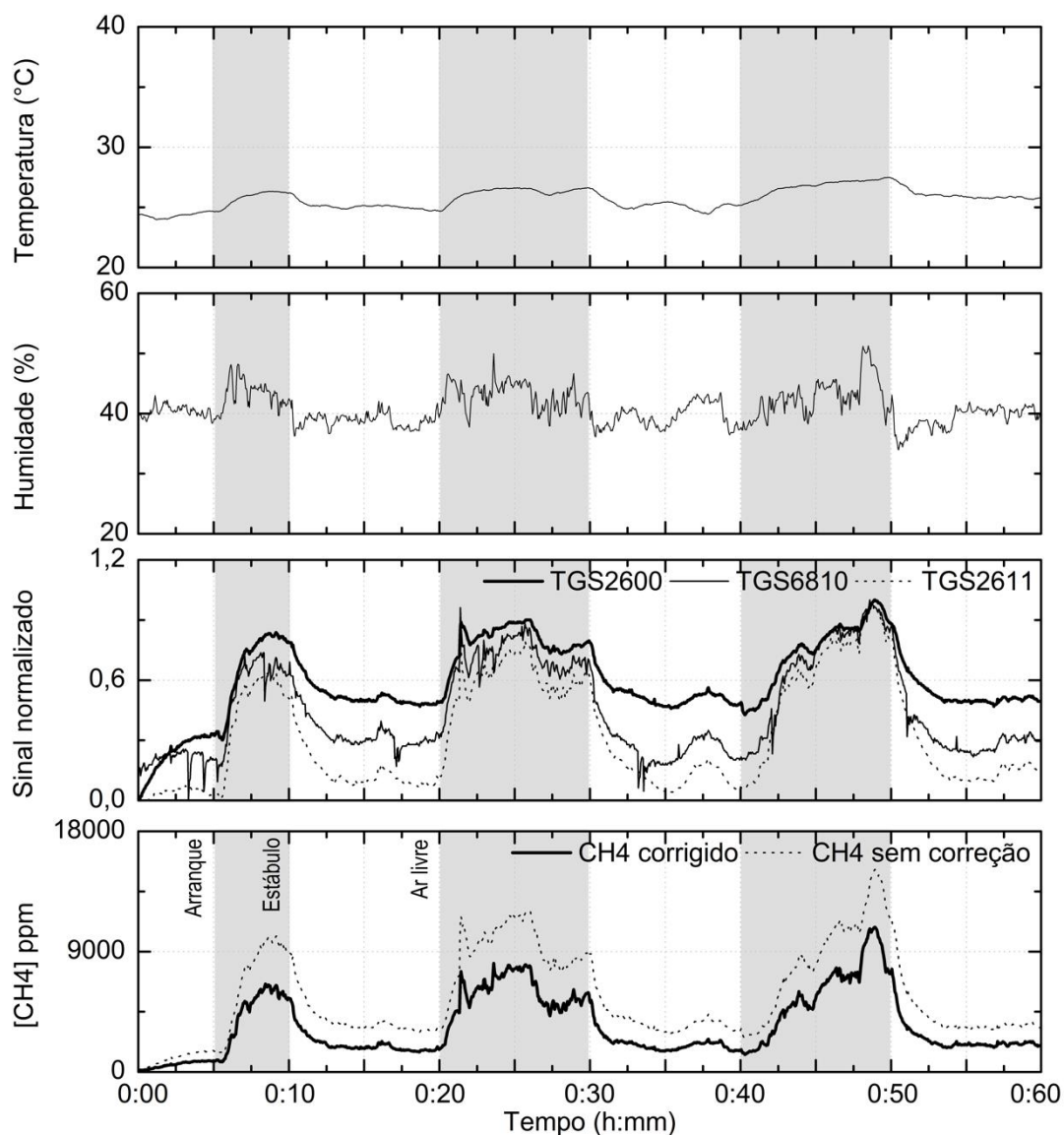


Figura 36 – Ensaio do dia 21 de abril realizado no estábulo de pequenos ruminantes da Escola Superior de Agrária, apresentando a evolução do sinal de todos os sensores ao longo dos ciclos de amostragem e a concentração de metano medida pelo sensor TGS2600.

Encontram-se também na mesma figura (Figura 36) os valores de concentração medidos pelo sensor TGS2600. Atribui-se a elevada diferença de concentração entre os dois ensaios à presença dos ovinos durante o segundo ensaio, que ao se movimentarem favorecem a libertação do gás metano. Além disso, contribuem para a elevação da concentração de metano por meio da libertação dos gases produzidos durante o processo de digestão. Outro fenómeno observado no segundo ensaio foi o facto de que mesmo ao ar livre foram detetadas elevadas concentrações de metano. Estes valores elevados reflectem uma taxa de diluição dos níveis de metano na proximidade do estábulo bem menor do que a prevalecente no primeiro ensaio, provavelmente em virtude da baixa ocorrência de rajadas de vento no dia da medição. Do primeiro ao terceiro ciclo de

exposição do sensor ao gás metano, o sensor identificou as concentrações médias de 5769,9 ppm, 6149,9 ppm e 7124,4 ppm respectivamente, enquanto a concentração de metano ao ar livre observada após cada exposição foi de 1805,0 ppm, 1938,8 ppm e 2047,8 ppm.

Considerando que, de acordo com os documentos técnicos do sensor TGS2600, a maior probabilidade do efeito de sensibilidade cruzada seria em virtude da presença do monóxido de carbono e tendo em vista que os sensores adicionais não possuem sensibilidade para o monóxido de carbono, constata-se que a alteração do sinal foi em resposta ao gás metano. Além disso, o TGS6810 é um sensor de elevada estabilidade, com baixa dependência da temperatura e humidade, sendo a influência dessas variáveis desconsiderada na gama de -10° a 70°C , segundo as especificações do dispositivo (Figaro, 2006). Deste modo, verificou-se que apesar da dependência do sensor TGS2600 para temperatura e humidade, a variação do sinal foi causada principalmente pelo metano. No entanto, tal constatação não excluiu a necessidade de aplicação de um modelo de correção para temperatura e humidade a fim de refinar e verificar a resposta obtida.

O terceiro ensaio conduzido no dia 15 de maio, apresenta a evolução da concentração de metano no estábulo antes e após o confinamento dos animais. Percebe-se que a concentração de metano sobe rapidamente com a entrada dos ovinos no recinto, passando de um patamar de 50 ppm para valores que ultrapassam os 1000 ppm. Também se observou alguns pontos discrepantes, que se afastam da tendência da curva e ultrapassaram os 4000 ppm. Uma hipótese abordada para essas variações está no facto de o fabricante não especificar o comportamento do sensor para valores de humidade relativa abaixo dos 35% nas especificações técnicas do equipamento (Figaro, 2012, 2013), indicando maior variabilidade da resposta do sensor nessa gama. Esta hipótese foi mencionada por Eugster e Kling (2012), que verificaram que o comportamento do sensor não obedece ao padrão decrescente de R_s/R_0 diante da elevação do valor de temperatura para uma gama constante de humidade relativa. A concentração média observada durante a ausência dos animais foi de 35,3 ppm e, na presença dos ovinos e caprinos, com a exclusão dos valores superiores a 3000 ppm, obteve-se uma concentração de metano de 591,3 ppm.

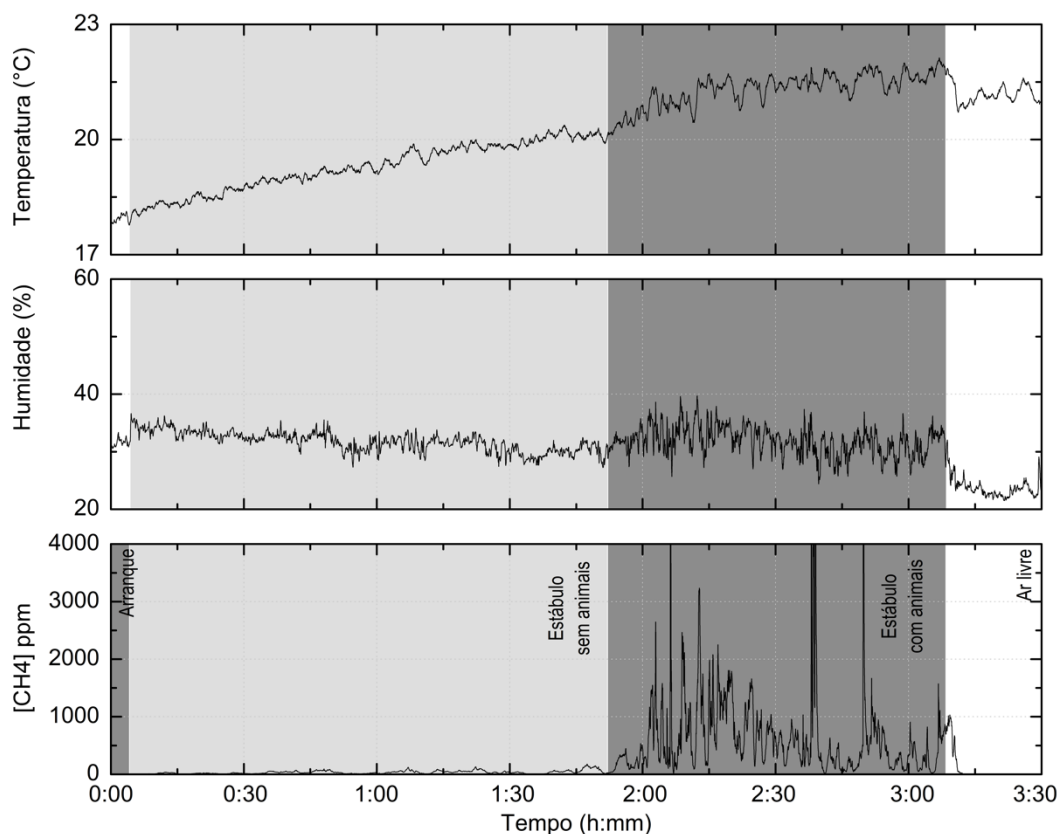


Figura 37 Concentração de metano medida pelo TGS2600 no dia 15 de maio no ensaio conduzido no estábulo de pequenos ruminantes da Escola Superior de Agrária.

5.3 CONCENTRAÇÕES DE METANO EM AMBIENTES URBANOS

Na Figura 38, podem observar-se os resultados obtidos no primeiro ensaio realizado no centro histórico de Bragança. Em vista que o sinal durante o período de arranque não possui nenhuma relevância para a medição de metano, a escala do gráfico foi ajustada de modo a abranger as concentrações medidas após o aquecimento do sensor

A elevação de sinal observada no primeiro ponto de amostragem é atribuída à passagem de automóveis próximo ao local de medição, uma vez que o sensor também é sensível ao monóxido de carbono. Também se percebe que, mesmo no intervalo entre os pontos de amostragem, se obteve uma concentração de metano de aproximadamente 23 ppm de metano. No entanto, devido a passagem de automóveis, não foi possível atribuir a concentração medida somente ao metano. Assim, foram realizadas mais duas amostragens no centro histórico de Bragança, em dias com menor fluxo de automóveis que podem ser observadas.

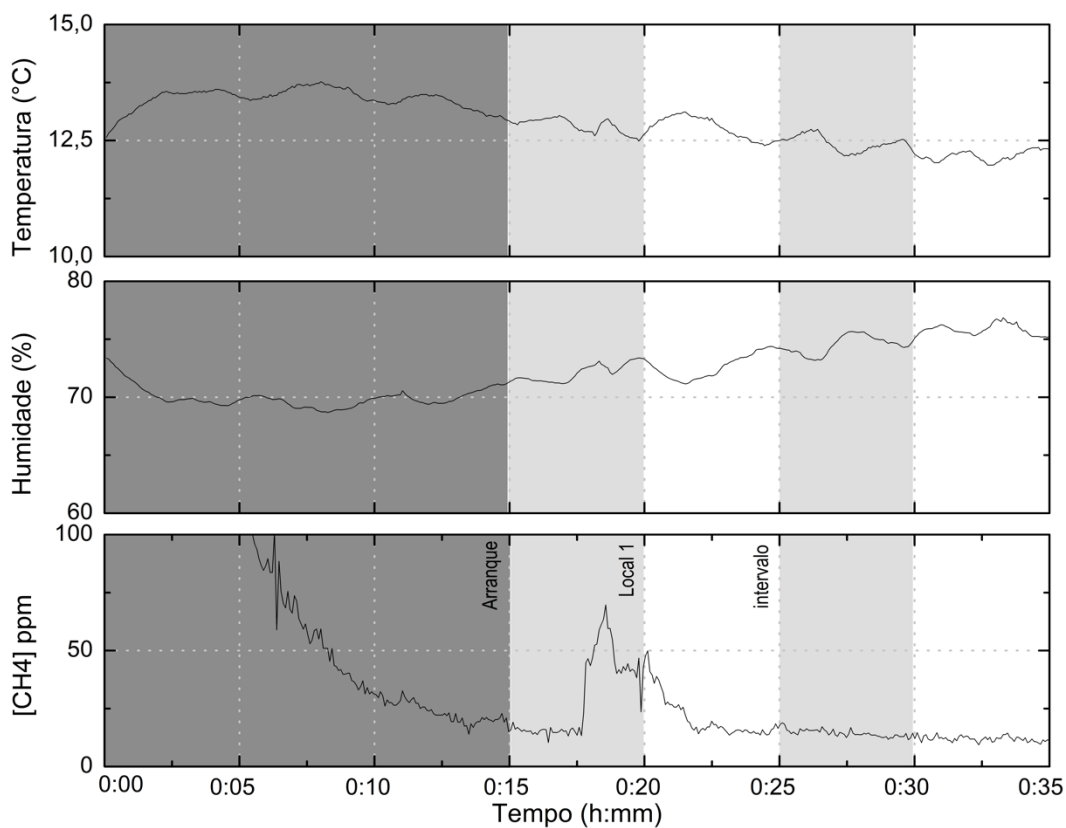


Figura 38 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na zona histórica de Bragança no dia 05/10/2017.

No segundo ensaio (Figura 39), realizado no dia 06 de outubro de 2017, foram cobertos sete pontos de amostragem, sendo que alguns deles, em decorrência das vias estreitas, encontravam-se próximos a vias rodoviárias, pelo que a passagem de automóveis influenciou as medições realizadas. Afastado dos pontos de medição, foi observada uma concentração média próxima dos 10 ppm de metano. No entanto, a passagem de alguns automóveis causou a elevação de sinal em vários ciclos de amostragem, de modo a ser possível visualizar a elevação mesmo no intervalo entre as medições onde o sensor era afastado dos pontos de análise. Deste modo, prosseguiu-se para a terceira medição no centro histórico, realizada no dia 07 de outubro de 2017, em pontos com menor circulação de veículos ou afastados das vias.

No último ensaio realizado no centro histórico (Figura 40), foram amostrados 11 pontos, totalizando duas horas de medições, sem a interferência de automóveis. Em todos os pontos a concentração observada aproximou-se muito de zero, indicando a ausência de fontes de metano no perímetro.

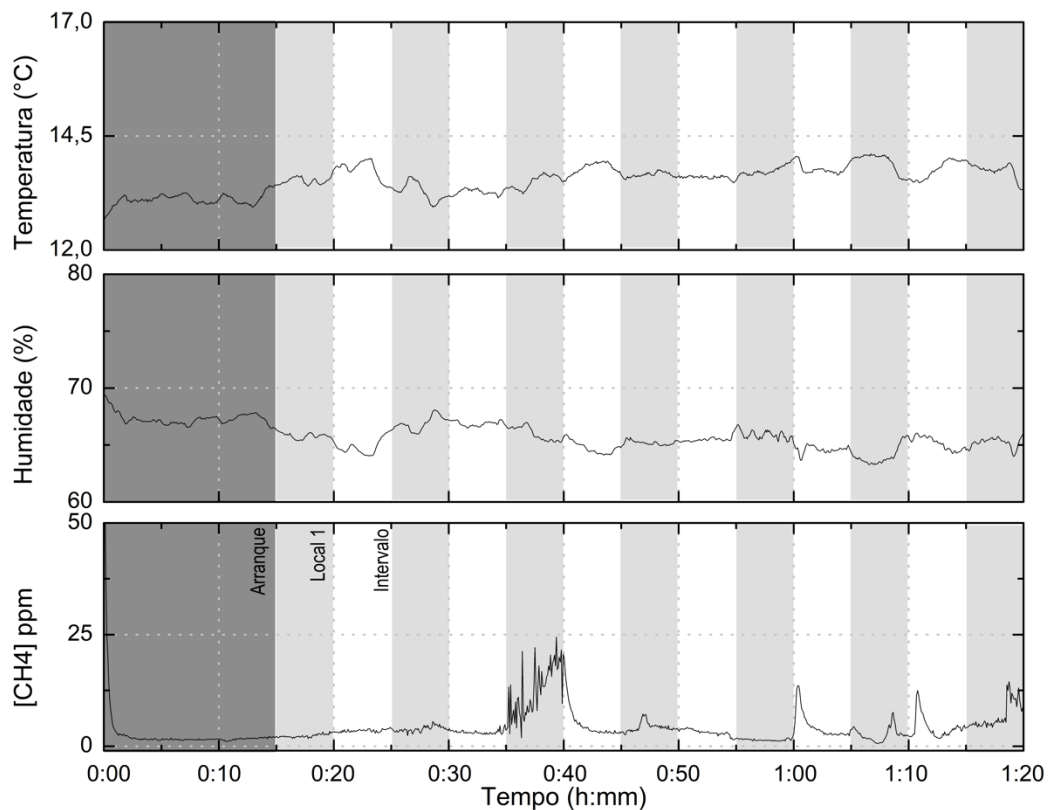


Figura 39 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na zona histórica de Bragança no dia 06/10/2017.

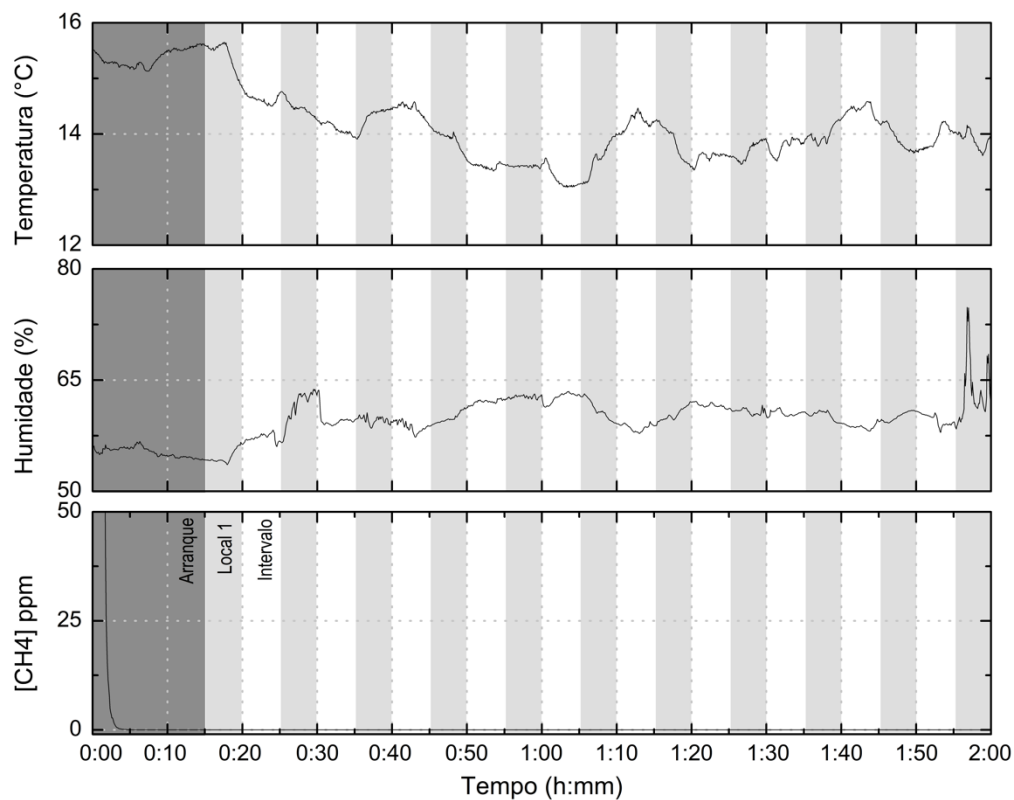


Figura 40 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na zona histórica de Bragança no dia 07/10/2017.

No primeiro ensaio foram analisados seis pontos, enquanto no segundo nove pontos. Em ambos os dias observou-se uma concentração atmosférica de metano variando entre 5 ppm e 20 ppm. No entanto não foram visualizadas elevações do sinal do sensor sobre os pontos de amostragem. Admite-se deste modo, a inexistência de uma fonte de metano no local ou nas imediações do local de amostragem.

No segundo ensaio, o elevado pico observado no oitavo ponto, deve-se ao facto de, no momento da medição, surgir um automóvel a realizar manobras nas proximidades do sensor, levando o sensor a reagir eventualmente ao monóxido de carbono emitido pelo escape do automóvel.

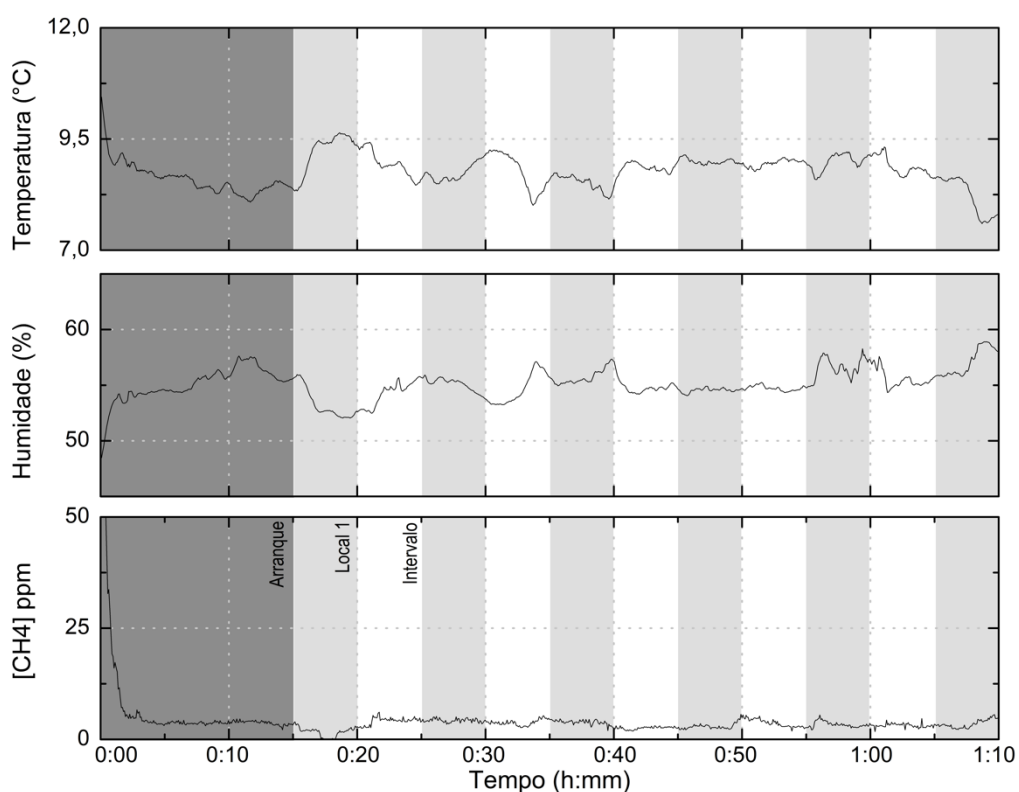


Figura 41 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na Avenida das Forças Armadas no dia 09/10/2017.

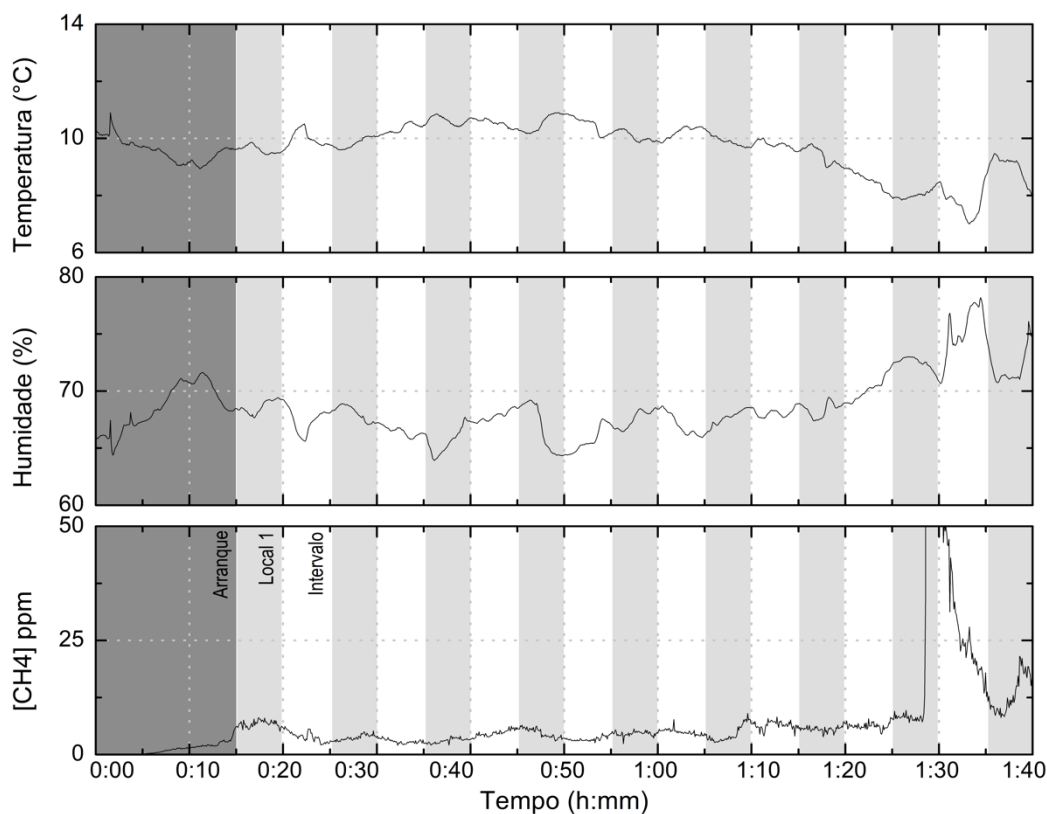


Figura 42 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas na Avenida das Forças Armadas no dia 11/10/2017.

O resultado da amostragem realizada no Bairro da Misericórdia no dia 15 de outubro de 2017 pode ser visualizado na Figura 43, totalizando treze pontos de análise apresentados na Figura 32. Sendo uma zona residencial, sem vias com elevado fluxo de automóveis, durante os ensaios realizados, não foi observada nenhuma interferência relacionada com a presença de monóxido de carbono. Em todos os pontos, a concentração de metano atmosférico medido aproximou-se muito de zero, indicando ausência de fontes de emissão de metano no local. Ressalta-se que a correção aplicada em relação aos valores de temperatura e humidade relativa locais apresentou uma boa resposta, considerando as observações realizadas em campo.

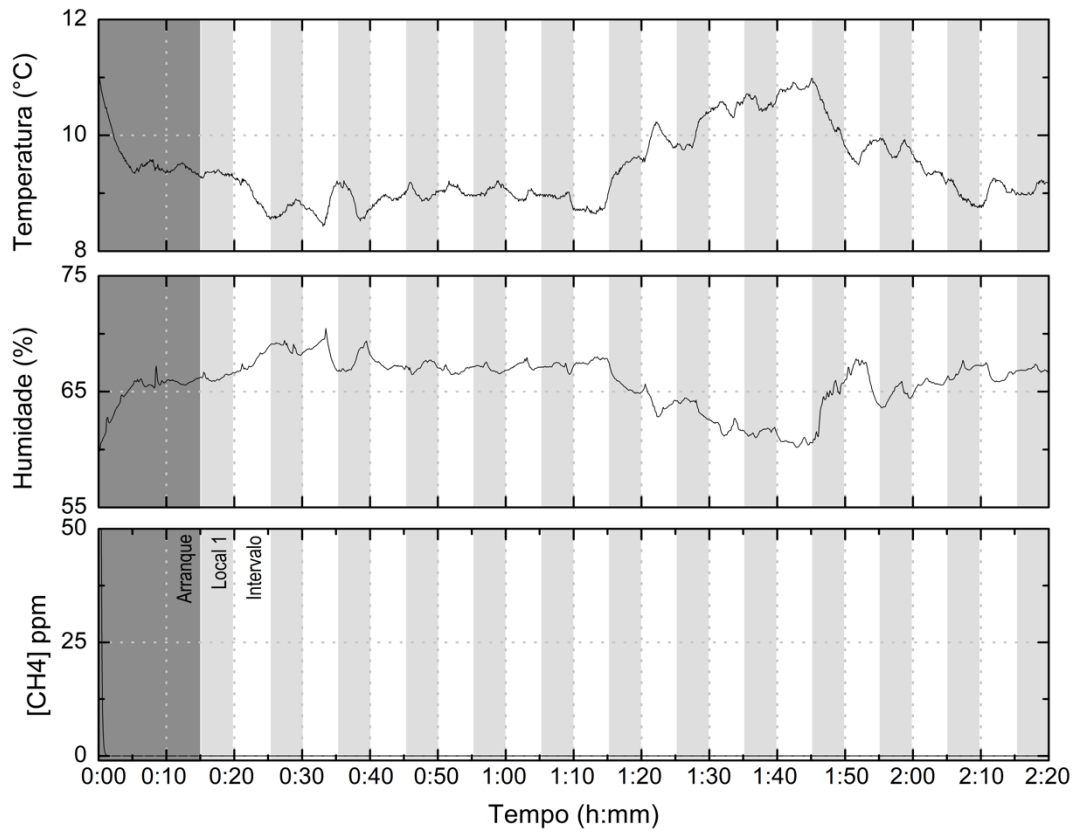


Figura 43 - Variação das concentrações de metano, temperatura e humidade relativa do ar registradas no Bairro da Misericórdia no dia 15/10/2017.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A identificação de fugas de gás natural é essencial para o controlo de riscos e das emissões de gases de efeito de estufa. Neste contexto, com o presente estudo pretendeu-se, desenvolver e aplicar um sistema de baixo custo para a monitorização de metano em zonas próximas da rede de distribuição de gás natural na cidade de Bragança. O sistema apresentou um grande potencial de aplicação para identificação de fugas de metano, tendo-se mostrado capaz de identificar baixas concentrações durante os ensaios de calibração e de responder às variações da concentração de metano quando exposto aos mais variados ambientes em termos de abundância de metano. A sua aplicação no perímetro urbano também ocorreu como o expectável, com a elevação do sinal à passagem de automóveis, demonstrando sua sensibilidade ao monóxido de carbono.

Apesar dos resultados observados, a utilização do sensor requer alguns cuidados, necessários para a aquisição de dados confiáveis, sendo essencial a correção do sinal em função da temperatura e humidade relativa do ar, a aplicação de uma tensão estável o mais próximo de 5V a fim de evitar variações na alimentação e, conseqüentemente, alterações na resposta do dispositivo e ainda, deve-se evitar a aplicação do sensor em condições atmosféricas de baixa humidade relativa e próximo a fontes de emissão de monóxido de carbono.

Também se verificou que a utilização de um amplificador de sinal em conjunto com o sensor TGS2600 poderia melhorar a resolução do sensor para as baixas concentrações, em contrapartida gamas de concentrações mais altas deixariam de ser identificadas.

Além do mencionado, resultados melhores poderiam ser obtidos com a utilização da técnica da câmara estática sobre as caixas de manobra, facilitando a identificação de vazamentos nesses pontos. Basicamente, a técnica da câmara estática consiste na aplicação de um recipiente isolado da atmosfera circundante sobre uma superfície, de modo que se realiza a monitorização da evolução da concentração do gás ao longo do tempo.

Alternativamente, a construção e utilização de uma câmara estática em conjunto com o sensor TGS2600, permitiria o desenvolvimento de um sistema de baixo custo para a quantificação do fluxo de metano, com potencial de aplicação em solos agrícolas, florestais e ainda, em sistemas aquáticos com a adaptação de um sistema flutuante. Adicionalmente, em virtude do baixo consumo do sensor, seria possível a criação de um

sistema autónomo, utilizando painéis solares e baterias de íões-lítio para alimentação do sistema e visualização em tempo real através do envio de dados remotamente através de um módulo GPRS, utilizando a rede móvel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adafruit. (2015). Adafruit SHT31-D Temperature & Humidity Sensor Breakout. Retrieved May 5, 2017, from <https://learn.adafruit.com/adafruit-sht31-d-temperature-and-humidity-sensor-breakout/overview>
- Allen, D. T., Sullivan, D. W., Zavala-Araiza, D., Pacsi, A. P., Harrison, M., Keen, K., ... Seinfeld, J. H. (2015). Methane emissions from process equipment at natural gas production sites in the United States: liquid unloadings. *Environmental Science & Technology*, 49(1), 641–8. <https://doi.org/10.1021/es504016r>
- Allen, D. T., Torres, V. M., Thomas, J., Sullivan, D. W., Harrison, M., Hendler, A., ... Seinfeld, J. H. (2013). Measurements of methane emissions at natural gas production sites in the United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(44), 17768–73. <https://doi.org/10.1073/pnas.1304880110>
- APA-Agência Portuguesa do Ambiente. (2017). *Portuguese National Inventory Report, 1990 - 2015*. Amadora. Retrieved from https://www.apambiente.pt/_zdata/Inventario/NIR_global_20170415.pdf
- Arduino. (2017a). Arduino MEGA 2560 & Genuino MEGA 2560. Retrieved March 25, 2017, from <https://www.arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardMega2560>
- Arduino. (2017b). What is Arduino? Retrieved March 25, 2017, from <https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction#>
- Balcombe, P., Anderson, K., Speirs, J., Brandon, N., & Hawkes, A. (2017). The Natural Gas Supply Chain: The Importance of Methane and Carbon Dioxide Emissions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 3–20. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00144>
- Bârsan, N., Huebner, M., & Weimar, U. (2013). Conduction Mechanism in Semiconducting Metal Oxide Sensing Films: Impact on Transduction. In R. Jaaniso & O. K. Tan (Eds.), *Semiconductor Gas Sensors* (pp. 35–63). Elsevier.
- Barsan, N., & Weimar, U. (2001). Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, 7(3), 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>
- Bobacka, J., Ivaska, A., & Lewenstam, A. (2008). Potentiometric Ion Sensors. *Chemical Reviews*, 108(2), 329–351. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>
- Bogue, R. (2015). Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies. *Sensor Review*, 35(2), 133–140. <https://doi.org/10.1108/SR-09-2014-696>
- BOSCH. (2015). BMP180 Digital pressure sensor. Retrieved April 29, 2017, from https://ae-bst.resource.bosch.com/media/_tech/media/datasheets/BST-BMP180-DS000-121.pdf

- Cacciari, I., & Righini, G. C. (2009). Optical Gas Sensing. In E. Comini, G. Faglia, & G. Sberveglieri (Eds.), *Solid State Gas Sensing* (pp. 209–236). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-09665-0_6
- Caliendo, C., Verona, E., & D'Amico, A. (1992). Surface Acoustic Wave (SAW) Gas Sensors. In G. Sberveglieri (Ed.), *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments* (pp. 281–306). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2737-0_8
- CAMEO Chemicals. (2017a). Hydrocarbons, Aliphatic Saturated. Retrieved January 25, 2017, from <https://cameochemicals.noaa.gov/react/29>
- CAMEO Chemicals. (2017b). Methane. Retrieved January 25, 2017, from <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/8823>
- Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., ... Taurino, A. M. (2004). Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. *ChemInform*, 35(29). <https://doi.org/10.1002/chin.200429283>
- Cheremisinoff, N. P. (Ed.). (2016). *Pollution Control Handbook for Oil and Gas Engineering*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119117896>
- Clearstone Engineering Ltd. (2002). *Identification and Evaluation of Opportunities to Reduce Methane Losses at Four Gas Processing Plants*.
- Conselho de Ministros. Resolução n.º 68/2005 (2005). Portugal.
- Conselho de Ministros. Resolução n.º 20/2015 (2015). Portugal.
- Cristea, C., Hârceaga, V., & Sandulescu, R. (2014). Electrochemical Sensor and Biosensors. In L. M. Moretto & K. Kalcher (Eds.), *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Fundamentals* (pp. 155–165). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0676-5_7
- Crutzen, P. (1973). A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere. *Pure and Applied Geophysics*, 106–108(1), 1385–1399. <https://doi.org/10.1007/BF00881092>
- Editora Porto. (2017). Bragança. Retrieved October 10, 2017, from [https://www.infopedia.pt/\\$braganca](https://www.infopedia.pt/$braganca)
- EMEP. (2005). *Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe in 2003*. Norway.
- EPA. (2017). *Draft Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2015*. Washington.
- Eugster, W., & Kling, G. W. (2012). Performance of a low-cost methane sensor for ambient concentration measurements in preliminary studies. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(8), 1925–1934.

<https://doi.org/10.5194/amt-5-1925-2012>

F Hribšek, M., V Tošić, D., & R Radosavljević, M. (2010). Surface Acoustic Wave Sensors in Mechanical Engineering. *FME Transactions*, 38, 11–18.

Figaro. (2006). *Technical Information for TGS6810*.

Figaro. (2012). Technical information for TGS2600. Retrieved May 25, 2017, from <http://www.figarosensor.com/products/2600Dtl.pdf>

Figaro. (2013). TGS 2600 - for the detection of Air Contaminants. Retrieved May 5, 2017, from http://www.figaro.co.jp/en/product/docs/tgs2600_product_information_rev02.pdf

Gallagher, J. E. (2006). *Natural gas measurement handbook*. Gulf Pub.

Gao, X., Fan, H., Huang, T., Wang, X., Bao, J., Li, X., ... Zhang, W. (2006). Natural gas pipeline leak detector based on NIR diode laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(1), 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.09.046>

Ghosh, A., Patra, P. K., Ishijima, K., Umezawa, T., Ito, A., Etheridge, D. M., ... Nakazawa, T. (2015). Variations in global methane sources and sinks during 1910–2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(5), 2595–2612. <https://doi.org/10.5194/acp-15-2595-2015>

Gründler, P. (2007). *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers* (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Guo, B., & Ghalambor, A. (2012). *Natural gas engineering handbook*. Gulf Pub. Company.

Hamed, M., Zanjirani Farahani, R., Husseini, M. M., & Esmailian, G. R. (2009). A distribution planning model for natural gas supply chain: A case study. *Energy Policy*, 37(3), 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.10.030>

Han, Z. Y., & Weng, W. G. (2011). Comparison study on qualitative and quantitative risk assessment methods for urban natural gas pipeline network. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1), 509–518. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.067>

Heath, G., Warner, E., Steinberg, D., & Brandt, A. (2015). *Estimating U.S. Methane Emissions from the Natural Gas Supply Chain: Approaches, Uncertainties, Current Estimates, and Future Studies*.

Hedderich, R., & Whitman, W. B. (2006). Physiology and Biochemistry of the Methane-Producing Archaea. In M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, & E. Stackebrandt (Eds.), *The Prokaryotes: Volume 2: Ecophysiology and Biochemistry* (pp. 1050–1079). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/0-387-30742-7_34

Hodgkinson, J., & Tatam, R. P. (2013). Optical gas sensing: a review. *Measurement Science and*

Technology, 24(1), 12004. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>

Hopkins, F. M., Ehleringer, J. R., Bush, S. E., Duren, R. M., Miller, C. E., Lai, C.-T., ... Randerson, J. T. (2016). Mitigation of methane emissions in cities: How new measurements and partnerships can contribute to emissions reduction strategies. *Earth's Future*, 4(9), 408–425. <https://doi.org/10.1002/2016EF000381>

Houweling, S. (1999). *Global Modeling of Atmospheric Methane Sources and Sinks*. University of Utrecht.

INE. (2011). *Censos 2011: Quadros de apuramento por freguesia*. Retrieved from http://censos.ine.pt/xportal/xmain?xpid=CENSOS&xpgid=censos_quadros

INE. (2016). *Anuário Estatístico da Região Norte 2015*.

IPCC. (2014). *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>

Itead. (2016). SIM808 GSM/GPRS/GPS Module. Retrieved February 7, 2017, from https://www.itead.cc/wiki/SIM808_GSM/GPRS/GPS_Module

Jackson, R. B., Down, A., Phillips, N. G., Ackley, R. C., Cook, C. W., Plata, D. L., & Zhao, K. (2014). Natural Gas Pipeline Leaks Across Washington, DC. *Environmental Science & Technology*, 48(3), 2051–2058. <https://doi.org/10.1021/es404474x>

Janata, J. (2009). Conductometric Sensors. In *Principles of Chemical Sensors* (pp. 241–266). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/b136378_8

Jardine, C. N., Boardman, B., Osman, A., Vowles, J., & Palmer, J. (2004). *Methane UK*. Oxford: Environmental Change Institute, University of Oxford.

Jasiński, P. (2006). Solid-state electrochemical gas sensors. *Materials Science Poland*, 24(1), 269–278.

Kanan, S. M., El-Kadri, O. M., Abu-Yousef, I. A., & Kanan, M. C. (2009). Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 9(10), 8158–96. <https://doi.org/10.3390/s91008158>

Kirchner, P., Reiser, S., & Schöning, M. J. (2014). Calorimetric Gas Sensors for Hydrogen Peroxide Monitoring in Aseptic Food Processes. In C.-D. Kohl & T. Wagner (Eds.), *Gas Sensing Fundamentals* (pp. 279–309). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/5346_2013_51

Korotcenkov, G. (2013). *Handbook of gas sensor materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches* (Vol. 1). Springer-Verlag New York.

Lakkis, S., Younes, R., Alayli, Y., & Sawan, M. (2014). Review Of Recent Trends in Gas Sensing Technologies and their Miniaturization Potential. *Sensor Review*, 34.

- Lamb, B. K., Edburg, S. L., Ferrara, T. W., Howard, T., Harrison, M. R., Kolb, C. E., ... Whetstone, J. R. (2015). Direct measurements show decreasing methane emissions from natural gas local distribution systems in the United States. *Environmental Science & Technology*, *49*(8), 5161–9. <https://doi.org/10.1021/es505116p>
- Larrañaga, M. D., Lewis, R. J., Lewis, R. A. (Robert A., & Hawley, G. G. (Gessner G. (2016). *Hawley's condensed chemical dictionary*. (16th ed.). Wiley.
- Leuning, R., Baker, S. K., Jamie, I. M., Hsu, C. H., Klein, L., Denmead, O. T., & Griffith, D. W. T. (1999). Methane emission from free-ranging sheep: A comparison of two measurement methods. *Atmospheric Environment*, *33*(9), 1357–1365. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00365-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00365-3)
- Liu, B., Chen, X., Cai, H., Mohammad Ali, M., Tian, X., Tao, L., ... Ren, T. (2016). Surface acoustic wave devices for sensor applications. *Journal of Semiconductors*, *37*(2), 21001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/2/021001>
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., & Ning, H. (2012). A survey on gas sensing technology. *Sensors (Basel, Switzerland)*, *12*(7), 9635–65. <https://doi.org/10.3390/s120709635>
- Liu, Y., & Whitman, W. B. (2008). Metabolic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of the Methanogenic Archaea. *Annals of the New York Academy of Sciences*, *1125*(1), 171–189. <https://doi.org/10.1196/annals.1419.019>
- Mann, M. E., & Selin, H. (2017). Global Warming. Retrieved November 7, 2017, from <https://www.britannica.com/science/global-warming/Carbon-dioxide>
- Marchese, A. J., Vaughn, T. L., Zimmerle, D. J., Martinez, D. M., Williams, L. L., Robinson, A. L., ... Herndon, S. C. (2015). Methane Emissions from United States Natural Gas Gathering and Processing. *Environmental Science & Technology*, *49*(17), 10718–27. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02275>
- McGuire, A. D., Chapin III, F. S., Walsh, J. E., & Wirth, C. (2006). Integrated regional changes in arctic climate feedbacks: Implications for the global climate system. *Annual Review of Environment and Resources*, *31*, 61–91. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.31.020105.100253>
- Mokhatab, S., Poe, W. A., & Speight, J. G. (2006). *Handbook of natural gas transmission and processing*. Gulf Professional Pub.
- Moss, A. R., Jouany, J.-P., & Newbold, J. (2000). Methane production by ruminants: its contribution to global warming. *Annales de Zootechnie*, *49*(3), 231–253. <https://doi.org/10.1051/animres:2000119>
- Muhlbauer, W. K. (2004). Chapter 11 - Distribution Systems. In *Pipeline Risk Management Manual: Ideas, Techniques, and Resources* (3rd ed., pp. 223–242). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-075067579-6/50014-5>

National Center for Biotechnology Information. (2017). Methane. Retrieved January 25, 2017, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/297>

Opekar, F., & Štulík, K. (2009). Electrochemical Gas Sensors. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9074>

Parvini, M., & Gharagouzlou, E. (2015). Gas leakage consequence modeling for buried gas pipelines. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 37, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.07.002>

Patil, S. J., Patil, A. V., Dighavkar, C. G., Thakare, K. S., Borase, R. Y., Nandre, S. J., ... Ahire, R. R. (2015). Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. *Frontiers of Materials Science*, 9(1), 14–37. <https://doi.org/10.1007/s11706-015-0279-7>

Phillips, N. G., Ackley, R., Crosson, E. R., Down, A., Hutyra, L. R., Brondfield, M., ... Jackson, R. B. (2013). *Mapping urban pipeline leaks: Methane leaks across Boston*. *Environmental Pollution* (Vol. 173). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.003>

Rao, V., & Knight, R. (2017). Chapter 3 – Detection of Methane and Amelioration. In *Sustainable Shale Oil and Gas* (pp. 29–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810389-0.00003-6>

Reay, D. S., Hewitt, C. N., Smith, K. A., & Grace, J. (2007). *Greenhouse Gas Sinks*. CABI.

Reay, D., Smith, P., & Amstel, A. van. (2010). *Methane and climate change*. Earthscan.

Reis, S., & Friedrich, R. (2000). Tropospheric Ozone. In R. Friedrich & S. Reis (Eds.), *Tropospheric Ozone Abatement: Developing Efficient Strategies for the Reduction of Ozone Precursor Emissions in Europe* (pp. 5–24). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59698-8_2

Saunio, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregón, A., Ciais, P., Canadell, J. G., ... Zhu, Q. (2016). The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 8(2), 697–751. <https://doi.org/10.5194/essd-8-697-2016>

Sekhar, P. K., Kysar, J., Brosha, E. L., & Kreller, C. R. (2016). *Development and testing of an electrochemical methane sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical* (Vol. 228). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.100>

Sensirion. (2017a). CMOSens® - Core of Sensirion's Sensor Solutions. Retrieved September 20, 2017, from <https://www.sensirion.com/en/about-us/technology/>

Sensirion. (2017b). Datasheet SHT3x-DIS. Retrieved April 26, 2017, from https://www.sensirion.com/fileadmin/user_upload/customers/sensirion/Dokumente/2_Humidity_Sensors/Sensirion_Humidity_Sensors_SHT3x_Datasheet_digital.pdf

- Sensirion. (2017c). Humidity Sensors with CMOSens®. Retrieved September 20, 2017, from <https://www.sensirion.com/en/about-us/technology/cmosens-technology-for-humidity/>
- Serreze, M. C., & Francis, J. A. (2006). The Arctic Amplification Debate. *Climatic Change*, 76(3), 241–264. <https://doi.org/10.1007/s10584-005-9017-y>
- SIMCom. (2015). SIM808 Hardware Design. Retrieved May 10, 2017, from http://simcom.ee/documents/SIM808/SIM808_Hardware_Design_V1.02.pdf
- Sparkfun. (2017). SparkFun Barometric Pressure Sensor Breakout - BMP180. Retrieved February 10, 2017, from <https://www.sparkfun.com/products/retired/11824>
- Stokes, S., La, M., & Lowe, M. (2014). *The Emerging U.S. Methane Mitigation Industry*.
- Topp, E., & Pattey, E. (1997). Soils as sources and sinks for atmospheric methane. *Canadian Journal of Soil Science*, 77(2), 167–177. <https://doi.org/10.4141/S96-107>
- Tremblay, A., Lambert, M., & Demers, C. (2005). Introduction. In A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm, & M. Garneau (Eds.), *Greenhouse Gas Emissions --- Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments* (pp. 21–34). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-26643-3_2
- UNFCCC. (2017). National Inventory Submissions 2013. Retrieved May 10, 2017, from http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/national_inventories_submissions/items/7383.php
- Vac, S. C., Popita, G. E., Frunzeti, N., & Popovici, A. (2013). Evaluation of Greenhouse Gas Emission from Animal Manure Using the Closed Chamber Method for Gas Fluxes. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 41(2), 576–581. <https://doi.org/10.15835/NBHA4129259>
- van den Bossche, M., Rose, N. T., & De Wekker, S. F. J. (2017). Potential of a low-cost gas sensor for atmospheric methane monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 501–509. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.092>
- Waghorn, G. C., Tavendale, M. H., & Woodfield, D. R. (2002). Methanogenesis from forages fed to sheep. *Proceedings of the New Zealand Grassland Association*, 64, 167–171.
- Wang, X., & Economides, M. (2009). *Advanced Natural Gas Engineering*. Gulf Pub. Co.
- Wang, Y., & Jacob, D. J. (1998). Anthropogenic forcing on tropospheric ozone and OH since preindustrial times. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D23), 31123–31135. <https://doi.org/10.1029/1998JD100004>
- West, J. J., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., & Mauzerall, D. L. (2006). Global health benefits of mitigating

ozone pollution with methane emission controls. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(11), 3988–93. <https://doi.org/10.1073/pnas.0600201103>

White, L. T., & White, L. T. (2001). Hazardous Gas Monitoring Sensors. In *Hazardous Gas Monitoring* (pp. 81–116). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-081551469-5.50009-9>

Wuebbles, D. J., & Hayhoe, K. (2002). Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, 57(3), 177–210. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00062-9)

Yamazoe, N., Sakai, G., & Shimano, K. (2003). Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, 7(1), 63–75. <https://doi.org/10.1023/A:1023436725457>

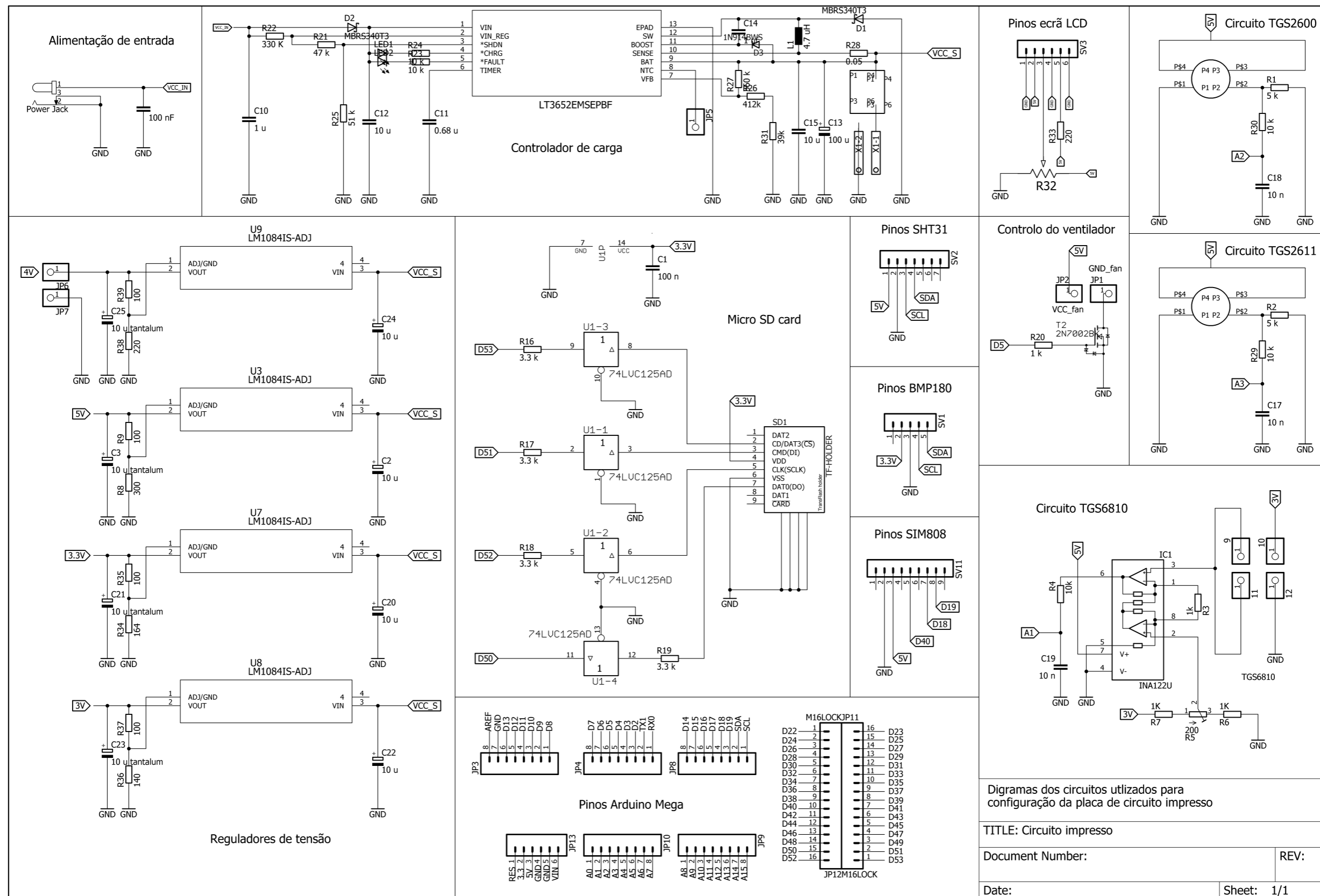
Yang, J., Zhou, L., Che, X., Huang, J., Li, X., & Chen, W. (2016). Photonic crystal fiber methane sensor based on modal interference with an ultraviolet curable fluoro-siloxane nano-film incorporating cryptophane A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 235, 717–722. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.125>

Yunusa, Z., Hamidon, M. N., Kaiser, A., & Awang, Z. (2014). Gas sensors: A review. *Sensors and Transducers*, 168(4), 61–75.

Zimmerle, D. J., Williams, L. L., Vaughn, T. L., Quinn, C., Subramanian, R., Duggan, G. P., ... Robinson, A. L. (2015). Methane Emissions from the Natural Gas Transmission and Storage System in the United States. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.5b01669#.WKSzn8zUDxE.mendeley>

ANEXO A

Esquemático da placa circuito impresso



Diagramas dos circuitos utilizados para configuração da placa de circuito impresso

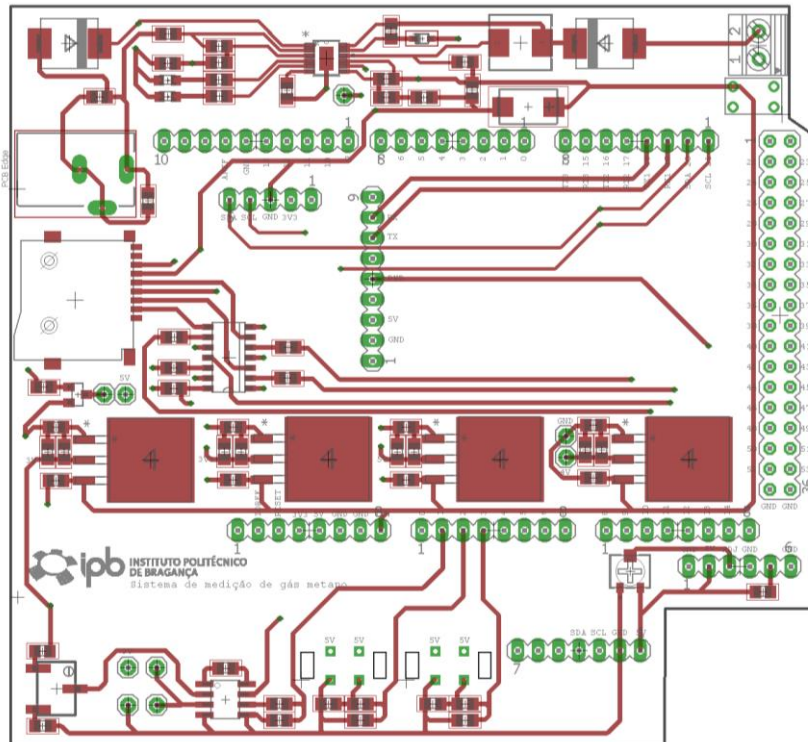
TITLE: Circuito impresso

Document Number: _____ REV: _____

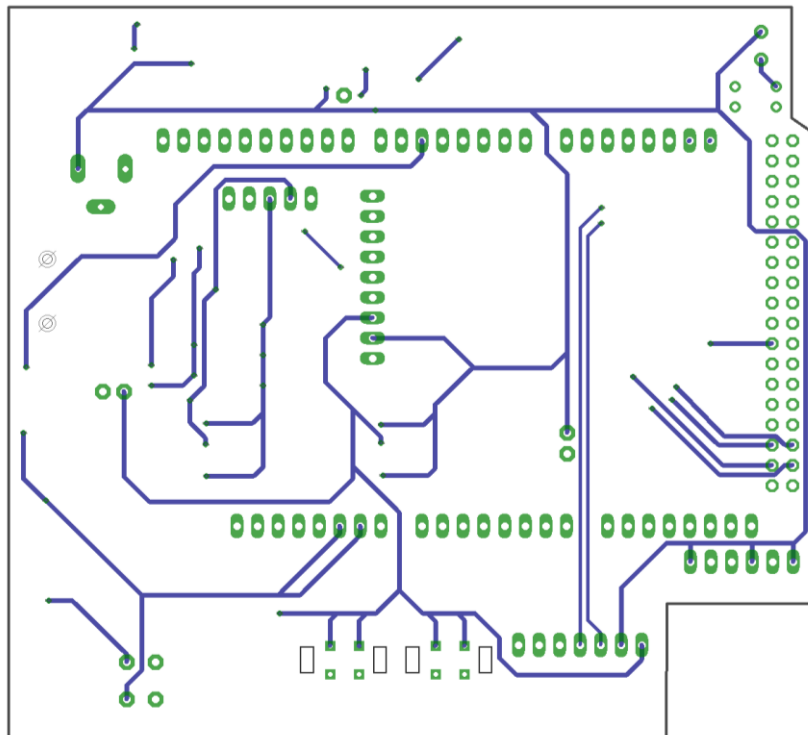
Date: _____ Sheet: 1/1

ANEXO B

Design da placa de circuito impresso



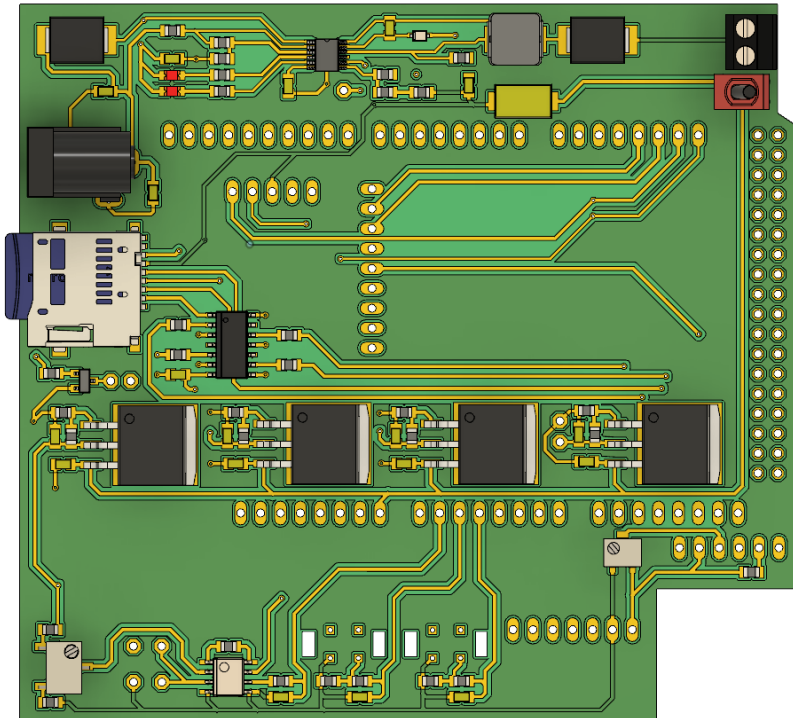
Camada superior da placa



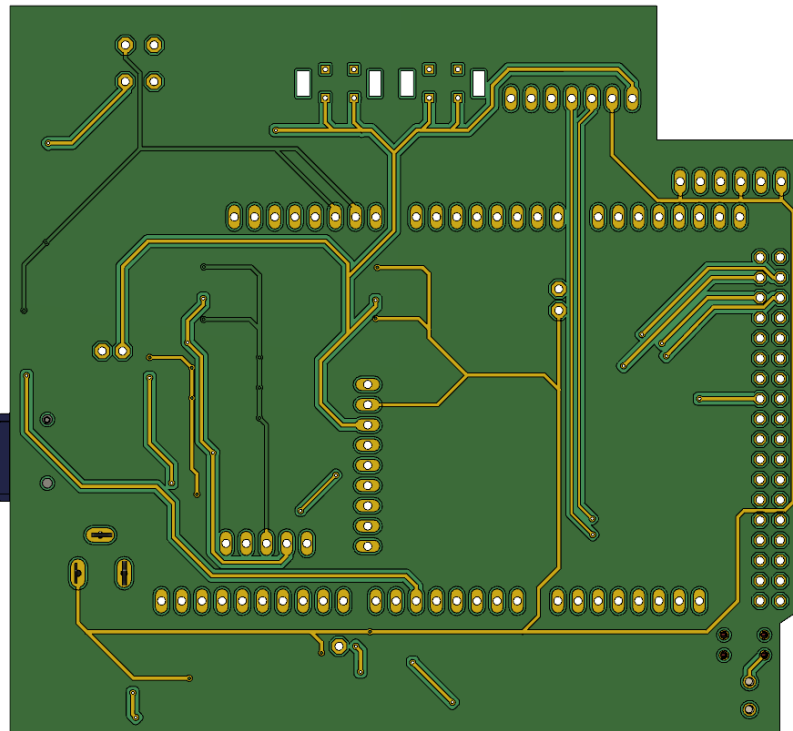
Camada inferior da placa

ANEXO C

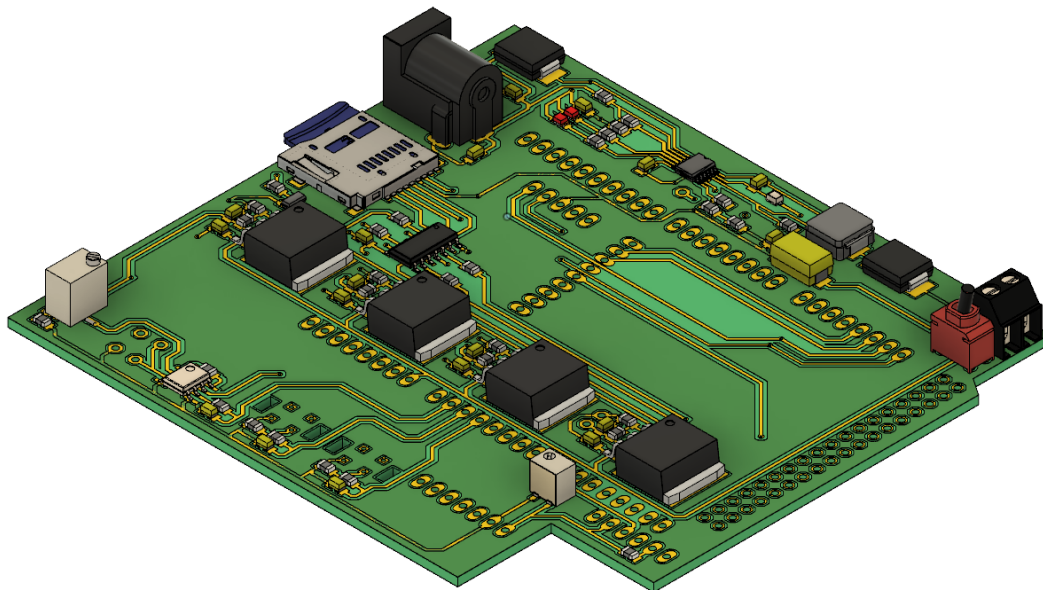
Modelo tridimensional da placa de circuito impresso



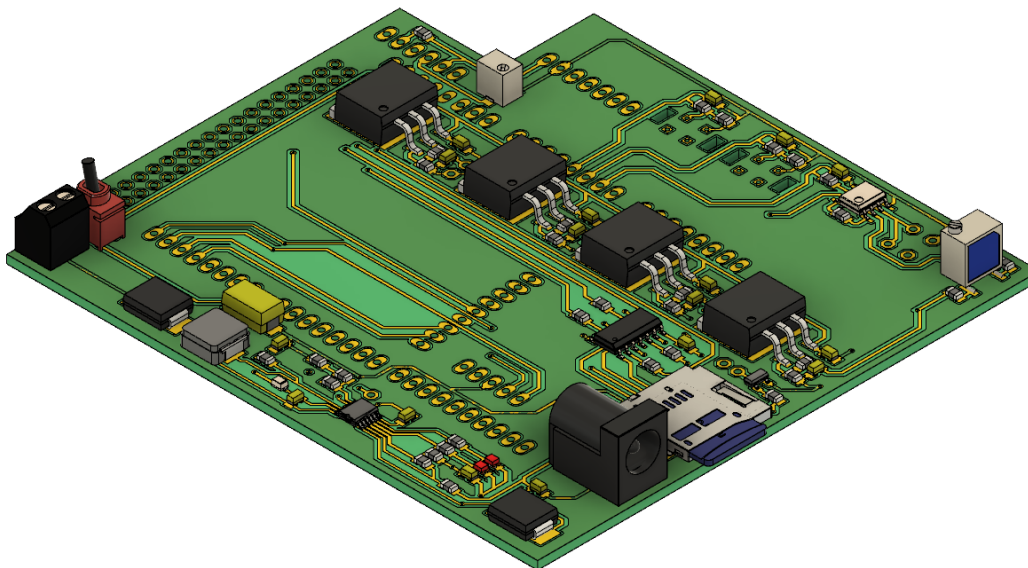
Visão superior da placa



Visão inferior da placa



Visão oblíqua traseira da placa



Visão oblíqua frontal da placa

ANEXO D

Lista de materiais e componentes utilizados na aplicação

Referência	Custo (Euros)
Arduino Mega	€ 35,00
Sparkfun BMP180	€ 11,80
Adafruit SHT31	€ 19,25
Itead SIM808	€ 34,42
Figaro TGS2600	€ 17,55
Figaro TGS2611	€ 21,71
Figaro TGS6810	€ 24,57
Ecrã LCD	€ 6,67
Modulo micro SD	€ 1,90
Ventilador	€ 4,12

ANEXO E

Código desenvolvido e utilizados na aplicação

```
//---Bibliotecas adicionadas-----

#include <Arduino.h> // biblioteca Arduino
#include "math.h" // biblioteca Arduino
- adiciona várias funções matemáticas
#include <SoftwareSerial.h> // biblioteca Arduino
- permite a comunicação serial em outros pinos digitais do Arduino
#include <Wire.h> // biblioteca Arduino
- permite a comunicação com dispositivos I2C
#include <SD.h> // biblioteca Arduino
- permite a leitura/escrita de cartões SD
#include <SPI.h> // biblioteca Arduino
- permite a comunicação com dispositivos SPI
#include "SIM900.h" // biblioteca módulo
GPS/GPRS/GSM SIM900
#include "inetGSM.h" // biblioteca módulo
GPS/GPRS/GSM SIM900 - permite o funcionamento do GPRS
#include "gps.h" // biblioteca módulo
GPS/GPRS/GSM SIM900 - permite o funcionamento do GPS
#include "Adafruit_SHT31.h" // biblioteca módulo
temperatura/humidade SHT31
#include <SFE_BMP180.h> // biblioteca módulo
pressão/altitude BMP180
#include <LiquidCrystal.h> // biblioteca módulo
LCD

//---Definições-----

#define pwm 5 // definição do sinal
do ventilador
Adafruit_SHT31 sht31 = Adafruit_SHT31(); // definição da variável
para o sensor de temperatura e humidade
SFE_BMP180 pressure; // definição da variável
para o sensor de pressão
#define ALTITUDE 1655.0 // define a altitude
de referência do sensor BMP180
```

```

InetGSM inet; // definição da variável
de comunicação com o GPRS

GPSGSM gps; // definição da variável
de comunicação com o GPS

File amostragem; // definição da variável
de comunicação com o cartão SD
int pinCS = 53; // definição do pino
de comunicação com o cartão SD

int pwrPin = 40;

LiquidCrystal lcd(42, 43, 44, 45, 46, 47); // definição dos pinos
do módulo LCD

char msg[100];
int numdata;
char inSerial[50];
int i = 0;
boolean started = false;
long feedId = 283156;
char datastreamId[] = "1";

char lon[15]; // variável longitude
char lat[15]; // variável latitude
char alt[15]; // variável altitude
char time[20]; // variável tempo
char vel[15]; // variável
velocidade
char msg1[5];
char msg2[5];
int stat;

char thingSpeakAddress[] = "api.thingspeak.com"; // endereço do
servidor
char writeAPIKey[] = "YC4406SVJ252QGXH"; // chave API do
servidor
const int updateThingSpeakInterval = 60 * 1000; // tempo de update
dos dados

```

```

char sentMsg[50];

//---Setup-----
void setup()
{
    Serial.begin(9600);
    Serial.println("Iniciando o sistema");
    pinMode(pwm,OUTPUT);
    analogWrite(pwm, 255); // inicia o
ventilador
    startSDcard(); // inicia o cartão
SD
    startBMP180(); // inicia o sensor
barométrico
    startSHT31(); // inicia o sensor
de temperatura e humidade
    pinMode(pwrPin,OUTPUT);
    digitalWrite(pwrPin,HIGH);
    delay(2000);
    digitalWrite(pwrPin,LOW);
    lcd.begin(16, 2); // inicia o display
LCD
    lcd.clear();
    lcd.setCursor(0,0);
    lcd.print("Initializing...");
    startupGSM900(); // inicia o GPRS
presente no módulo SIM900
    startGPS(); // inicia o GPS
presente no módulo SIM900

}

//---Código-----

void loop()
{
    char status;
    double T, P, p0, a;

```

```

Serial.println();
status = pressure.startTemperature();
if (status != 0)
{
    delay(status);

    status = pressure.getTemperature(T);
    if (status != 0)
    {
        Serial.print("Temperatura: ");
        Serial.print(T, 2);
        Serial.print(" deg C, ");

        status = pressure.startPressure(3);
        if (status != 0)
        {
            delay(status);
            status = pressure.getPressure(P, T);
            if (status != 0)
            {
                Serial.print("Pressão absoluta: ");
                Serial.print(P, 2);
                Serial.print(" mb, ");
            }
            else Serial.println("error retrieving pressure measurement\n");
        }
        else Serial.println("error starting pressure measurement\n");
    }
    else Serial.println("error retrieving temperature measurement\n");
}
delay(500);
float t = sht31.readTemperature(); //Realiza a
leitura da temperatura em °C
float h = sht31.readHumidity(); //Realiza a
leitura da humidade em %
delay(500);
float Figaro2600out = analogRead(2); //Sinal do
sensor TGS 2600 em bytes
delay(500);
float Figaro2611out = analogRead(3); //Sinal do
sensor TGS 2611 em bytes

```

```

delay(500);
float Figaro6810out = analogRead(1); //Sinal do
sensor TGS 6811 em bytes
float R0 = 24100.2708732644;
float VoltTGS2600 = (Figaro2600out*5)/1024;
float RsTGS2600 = ((5*5000)/VoltTGS2600)-5000;
float RsR0 = RsTGS2600/R0;
float Curva40 = -(5.83333*(pow(10,-7))*(pow(t,4)))+(7.5*(pow(10,-
5))*(pow(t,3)))-(0.00304*(pow(t,2)))+(0.0165*t)+1.68;
float Curva65 = (1.08333*(pow(10,-6))*(pow(t,4)))-(1.43333*(pow(10,-
4))*(pow(t,3)))+(0.00699*(pow(t,2)))-(0.16767*t)+2.53;
float Curva85 = -(9.43393*(pow(10,-21))*(pow(t,4)))-
(3.33333*(pow(10,-6))*(pow(t,3)))+(0.00065*(pow(t,2)))-
(0.04917*t)+1.68;
float Interpolacao;
if (h <= 85 && h > 65)
{
Interpolacao = Curva85+((Curva65-Curva85)*((h-85.0)/(65.0-85.0)));
}
else
{
Interpolacao = Curva65+((Curva40-Curva65)*((h-65.0)/(40.0-65.0)));
}
float RsR0corrigidos = Interpolacao*RsR0;
float CH4corrigido = exp((RsR0corrigidos-1.62189)/(-0.13935));

Serial.println();
Serial.print("\t"); Serial.print(t);
Serial.print("\t"); Serial.print(h);
Serial.print("\t"); Serial.print(P, 2);
Serial.print("\t"); Serial.print(Figaro2600out);
Serial.print("\t"); Serial.print(Figaro2611out);
Serial.print("\t"); Serial.print(Figaro6810out);
Serial.print("\t"); Serial.print(R0);
Serial.print("\t"); Serial.print(VoltTGS2600);
Serial.print("\t"); Serial.print(RsTGS2600);
Serial.print("\t"); Serial.print(RsR0);
Serial.print("\t"); Serial.print(Curva40);
Serial.print("\t"); Serial.print(Curva65);
Serial.print("\t"); Serial.print(Curva85);
Serial.print("\t"); Serial.print(Interpolacao);

```

```

Serial.print("\t"); Serial.print(RsR0corrigidos);
Serial.print("\t"); Serial.println(CH4corrigido);
delay(500);

lcd.clear();
lcd.setCursor(0,0);
lcd.print("Temp: ");
lcd.print(t);
lcd.print((char)223);
lcd.print("C");
lcd.setCursor(0,1);
lcd.print("Hum: ");
lcd.print(h);
lcd.print("%");
delay(2000);
lcd.clear();
lcd.setCursor(0,0);
lcd.print("Press:");
lcd.print(P,2);
lcd.print("mbar");
lcd.setCursor(0,1);
lcd.print("CH4:");
lcd.print(CH4corrigido);
lcd.print("ppm");

amostragem = SD.open("Dados.txt", FILE_WRITE);
if (amostragem) {
  Serial.println("Salvando no arquivo...");
  amostragem.print(",");      amostragem.print("temperatura      ");
amostragem.print(t);
  amostragem.print(",");      amostragem.print("humidade      ");
amostragem.print(h);
  amostragem.print(",");      amostragem.print("pressão      ");
amostragem.print(P, 2);
  amostragem.print(",");      amostragem.print("sinalTGS2600      ");
amostragem.print(Figaro2600out);
  amostragem.print(",");      amostragem.print("sinalTGS2611      ");
amostragem.print(Figaro2611out);
  amostragem.print(",");      amostragem.print("sinalTGS6810      ");
amostragem.print(Figaro6810out);
}

```

```

        amostragem.print(",");          amostragem.print("longitude      ");
amostragem.print(lon);
        amostragem.print(",");          amostragem.print("latitude        ");
amostragem.print(lat);
        amostragem.print(",");          amostragem.print("tempo          ");
amostragem.print(time);
        amostragem.print(",");          amostragem.print("CH4ppm        ");
amostragem.println(CH4corrigido);
        amostragem.close();
        Serial.println("Dados arquivados");
    }
    else {
        Serial.println("erro ao abrir o arquivo");
    }

    char itoaBuffer[8];
    char end_c[2];
    end_c[0] = 0x1a;
    end_c[1] = '\0';

    // Pressure float to char
    char datapressure[50];
    String strpressure;
    strpressure = String(P, 2);
    strpressure.toCharArray(datapressure, 50);

    // Temp to char
    char datatemp[50];
    String strtemp;
    strtemp = String(t);
    strtemp.toCharArray(datatemp, 50);

    // Humi to char
    char datahumi[50];
    String strhumi;
    strhumi = String(h);
    strhumi.toCharArray(datahumi, 50);

    // TGS2600 to char
    char dataCH4[50];
    String strCH4;

```

```

strCH4 = String(CH4corrigido);
strCH4.toCharArray(dataCH4, 50);

// TGS2611 to char
char data2611[50];
String str2611;
str2611 = String(Figaro2611out);
str2611.toCharArray(data2611, 50);

// TGS6810 to char
char data6810[50];
String str6810;
str6810 = String(Figaro6810out);
str6810.toCharArray(data6810, 50);

// Long to char
char lonGPS[50];
String strlon;
strlon = String(lon);
strlon.toCharArray(lonGPS, 50);

// Lat to char
char latGPS[50];
String strlat;
strlat = String(lat);
strlat.toCharArray(latGPS, 50);

stat = gps.getStat();
Serial.println(stat);
if (stat == 0)
    Serial.println("FIXED FAIL");
else if (stat == 1)
    Serial.println("FIXED OK");

//Get data from GPS
gps.getPar(lon, lat, alt, time, vel);
Serial.print("longitude= ");
Serial.println(lon);
Serial.print("latitude= ");
Serial.println(lat);
Serial.print("altitude= ");

```

```

Serial.println(alt);
Serial.print("tempo= ");
Serial.println(time);
Serial.print("velocidade= ");
Serial.println(vel);

if (inet.connectTCP(thingSpeakAddress, 80)) {

    Serial.println("connected to thingspeak");

    gsm.SimpleWrite("POST /update HTTP/1.1\r\n");
    gsm.SimpleWrite("Host: api.thingspeak.com\r\n");
    gsm.SimpleWrite("Connection: close\r\n");
    gsm.SimpleWrite("X-THINGSPEAKAPIKEY: ");
    gsm.SimpleWrite(writeAPIKey);
    gsm.SimpleWrite("\r\n");
    gsm.SimpleWrite("Content-Type:          application/x-www-form-
urlencoded\r\n");
    gsm.SimpleWrite("Content-Length: ");
    sprintf(sentMsg,
"field1=%s&field2=%s&field3=%s&field4=%s&field5=%s&field6=%s&field7=%s
&field8=%s", datapressure, datatemp, datahumi, CH4corrigido, data2611,
data6810, lon, lat);
    itoa(strlen(sentMsg), itoaBuffer, 10);

    gsm.SimpleWrite(itoaBuffer);

    gsm.SimpleWrite("\r\n\r\n");

    gsm.SimpleWrite(sentMsg);

    gsm.SimpleWrite("\r\n\r\n");

    gsm.SimpleWrite(end_c);

}
else
{
    Serial.println("failed");
}

```

```

    }
    delay(1000);
}

//---SDcard-----

void startSDcard()
{
    for (int x = 0; x <= 3; x++)
    {
        pinMode(pinCS, OUTPUT);

        if (SD.begin()) //Verificação do
cartão SD
        {
            Serial.println("SD card ativo");
            break;
        } else
        {
            Serial.println("SD card inativo ou não esta presente");
        }
    }
}

//---BMP180-----

void startBMP180()
{
    for (int x = 0; x <= 3; x++)
    {
        Serial.println("Inicializando...");
        if (pressure.begin()) //Verificação do
sensor de pressão
        {
            Serial.println("Sensor BMP180 ativo");
            break;
        }
        else
        {
            Serial.println("Sensor BMP180 inativo");
        }
    }
}

```

```

    }
}

//---SHT31-----

void startSHT31()
{
    for (int x = 0; x <= 3; x++)
    {
        if (sht31.begin(0x44)) //Verificação do
sensor de temperatura e humidade
        {
            Serial.println("Sensor SHT31 ativo");
            break;
        }
        else
        {
            Serial.println("Sensor SHT31 inativo");
        }
    }
}

//---SIM900-----

void startupGSM900() {
    for (int x = 0; x <= 1; x++)
    {
        if (gsm.begin(115200)) {
            Serial.println("\nstatus=READY");
            started = true;
            break;
        } else Serial.println("\nstatus=IDLE");
        break;
        if (started) {
            gsm.SimpleWrite("AT");
            delay(1000);
            gsm.WhileSimpleRead();
            //GPRS attach, put in order APN, username and password.
            //If no needed auth let them blank.

            if (inet.attachGPRS("internet", "", ""))

```

```

        Serial.println("status=ATTACHED");
    else Serial.println("status=ERROR");
    delay(1000);

    //Read IP address.
    gsm.SimpleWriteln("AT+CIFSR");

    delay(5000);

    //Read until serial buffer is empty.
    gsm.WhileSimpleRead();

    }
}

}

//---GPS-----

void startGPS() {
    for (int x = 0; x <= 1; x++)
    {
        Serial.println("GSM Shield testing.");
        //Start configuration of shield with baudrate.
        //For http uses is raccomanded to use 4800 or slower.
        if (gsm.begin(4800)) {
            Serial.println("\nstatus=READY");
            gsm.forceON(); //To ensure that SIM908 is not only in charge mode
            started = true;
            break;
        } else Serial.println("\nstatus=IDLE");
        break;
        if (started) {
            //GPS attach
            if (gps.attachGPS())
                Serial.println("status=GPSREADY");
            else Serial.println("status=ERROR");

            delay(300000); //Time for fixing

            //If you use the new SIM808 please use the following code

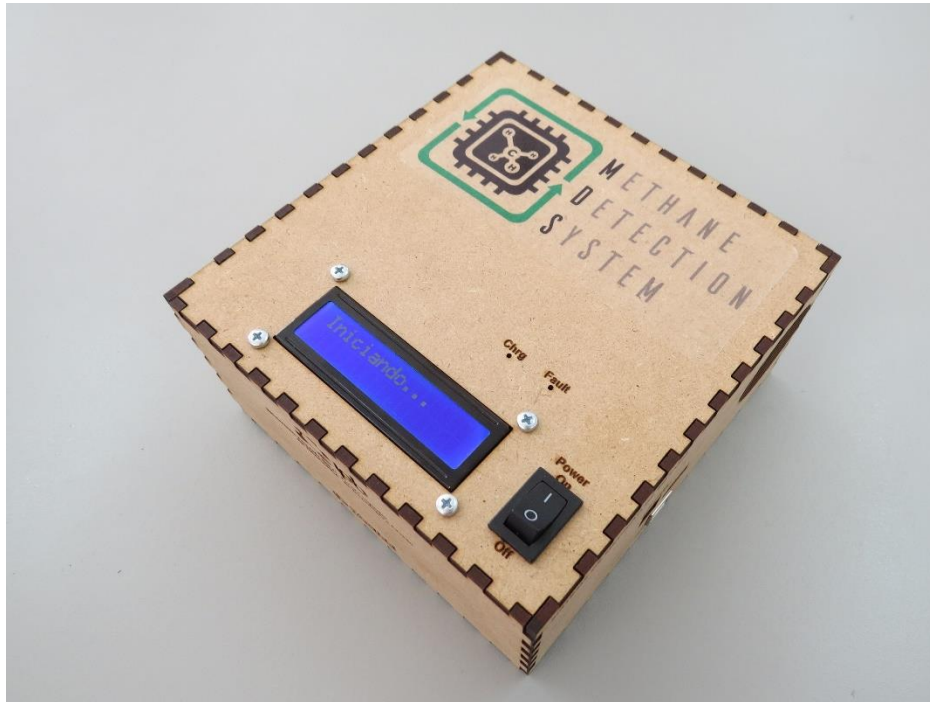
```

```
stat = gps.getStat();
Serial.println(stat);
if (stat == 0)
    Serial.println("FIXED FAIL");
else if (stat == 1)
    Serial.println("FIXED OK");

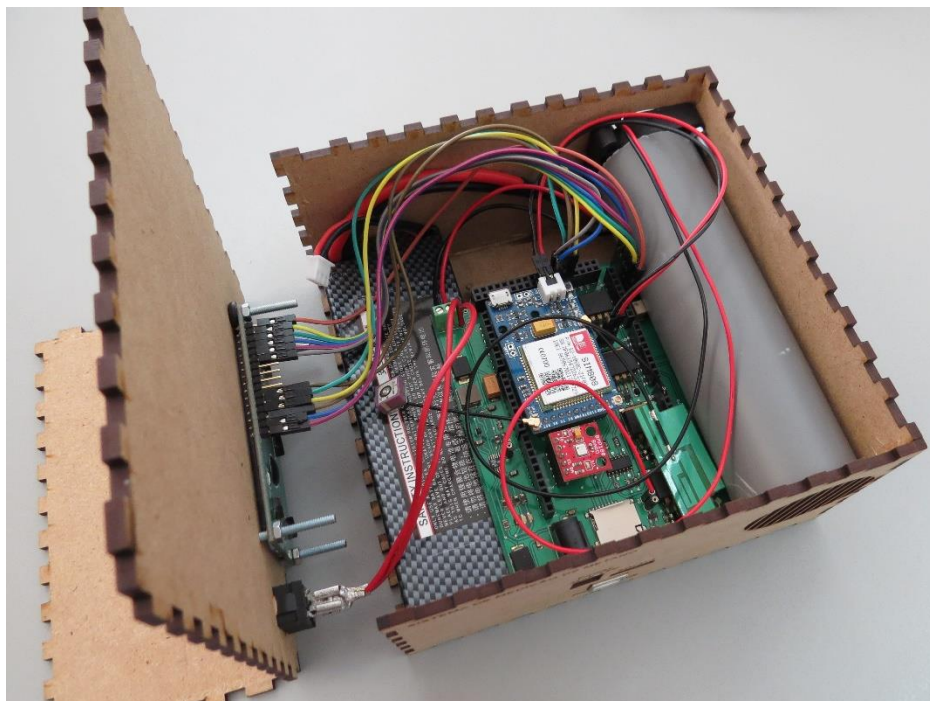
//Get data from GPS
gps.getPar(lon, lat, alt, time, vel);
Serial.print("longitude= ");
Serial.println(lon);
Serial.print("latitude= ");
Serial.println(lat);
Serial.print("altitude= ");
Serial.println(alt);
Serial.print("tempo= ");
Serial.println(time);
Serial.print("velocidade= ");
Serial.println(vel);
}
}
}
```

ANEXO F

Sistema final encapsulado



Vista exterior



Vista interior

ANEXO G

Logomarca desenvolvida para o sistema



Logo criada para o sistema