

Espectroscopia de Reflectância (VNIR-SWIR) Aplicada à Detecção e Identificação de Hidrocarbonetos em Substratos Contaminados: Uma Referência para a Caracterização de Exsudações e Vazamentos *in situ* a partir de Imagens de Sensoriamento Remoto Multiespectrais e Hiperespectrais

Rebecca Del Papa Moreira Scafutto¹
Carlos Roberto de Souza Filho¹

¹Instituto de Geociências - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Caixa Postal 6152 - 13083-970 - Campinas - SP, Brasil
beccadpms@hotmail.com, beto@ige.unicamp.br

Abstract. The spectral reflectance properties of mixtures of substrates with various compositions and grain sizes contaminated with ethanol, diesel, gasoline and crude oils (°APIs 43.2, 19.2 and 27.5) were analyzed in the range of near infrared (NIR) and short wave infrared (SWIR) wavelengths, using a FieldSpec-3 Hi-Res spectroradiometer. Unique absorption features and characteristics in conjunction with variations in spectral signatures, generated by the difference between the compositional contaminants, allowed the identification of spectral patterns in the spectral responses. These features can be used to differentiate the contaminants and also for their qualitative and quantitative determination in contaminated substrates. The intensities of the absorption features can be correlated with the abundances of the contaminants in mixtures and the unique position of the absorption features can be used for the individual characterization of the contaminants. The grain size of the contaminated substrate directly influences the variation of spectral signatures, since this is significantly greater and more rapid in the mixtures of contaminants with finer grained substrates. The results of this study have relevant applications in the identification of soils contaminated with fuel and oil and showed the great possibility to diagnostic the composition of the contaminant as well as the concentration of that in the soil in using ground, multispectral and hyperspectral remote sensing surveys.

Palavras-chave. Reflectance spectroscopy, infrared, hydrocarbon, minerals, soils, contamination, espectroscopia de reflectancia, infravermelho, hidrocarboneto, minerais, solos, contaminação

1. Introdução

Um dos primeiros estudos voltados para a identificação de hidrocarbonetos em substratos contaminados por meio de espectrorradiometria foi realizado por Cloutis (1989), que analisou as assinaturas espectrais de areias betuminosas de *Athabasca* (Canadá). O autor conseguiu identificar todas as fases presentes nas amostras a partir de distintas bandas de absorção observáveis em curvas de reflectância espectral e diagnósticas desses materiais. As formas, intensidade e comprimento de onda das bandas podem fornecer informações acerca das propriedades físicas e químicas das diferentes fases. A intensidade da absorção pode ser correlacionada com a abundância de cada fase

Moraes (2007) realizou um estudo através da análise do fator de reflectância de misturas de óleo leve e pesado com material particulado arenoso. Segundo a autora, nota-se que na região do Infravermelho Próximo e Médio, as bandas de absorção variam de acordo com a densidade do óleo. Diferentes concentrações de materiais particulados arenosos apresentam variações na assinatura espectral do óleo leve mais contrastantes do que as obtidas em óleo pesado, sendo possível a identificação e diferenciação do tipo de óleo e do tipo de particulado contaminante em um mesmo espectro.

Um estudo mais recente de Allen & Krekeler (2010) analisou as assinaturas espectrais de misturas de óleos de diferentes densidades e combustíveis com substratos minerais variados. Segundo os autores, certos substratos apresentam suas próprias feições de absorção espectral; no entanto algumas são mascaradas pela opacidade do óleo em determinadas regiões do espectro, enquanto outras feições persistem em função da transmissividade dos hidrocarbonetos.

O presente trabalho tem como meta a caracterização e análise da assinatura espectral, no intervalo do Infravermelho Próximo (NIR) e de Ondas Curtas (SWIR), de misturas de óleos (com diferentes densidades) e combustíveis com substratos minerais variados. O objetivo final compreende a identificação do contaminante e do substrato contaminado e, principalmente, o estabelecimento dos limites de detecção dos contaminantes (óleos e combustíveis) nos substratos. Essa biblioteca de dados espectrais pode servir de referência para detecção remota, em imagens multiespectrais e hiperespectrais, de exsudações naturais e vazamentos de óleo ou derivados de petróleo na superfície.

2. Materiais e Métodos

Os contaminantes utilizados no estudo são compostos por três amostras de óleos crus de grau API: 43,2; 19,2 e 27,5 designados de O1, O2 e O3 (cedidos pela Petrobras), e por amostras de álcool, gasolina e diesel, designadas de ETN, GAS e DIS. Os substratos são compostos por amostras de caulinita, montmorilonita, calcário, areia, latossolo e gibsita, denominados de KAO, MONT, CAL, AR, LAT e GIB, respectivamente.

Para a realização deste estudo foram preparadas 36 amostras, que consistiram na mistura de cada substrato com os óleos e combustíveis listados anteriormente.

Os dados espectrais foram obtidos por meio do espectrorradiômetro *FieldSpec 3 Hi-Res*. Tal equipamento, fabricado pela empresa *Analytical Spectral Devices*, possui campo de visada de 25°, intervalo espectral de 350 a 2500 nm, resolução espectral variando de 3 a 8,5 nm e tempo de aquisição de dados de aproximadamente 1/10 de segundo por espectro.

3. Resultados e Discussão

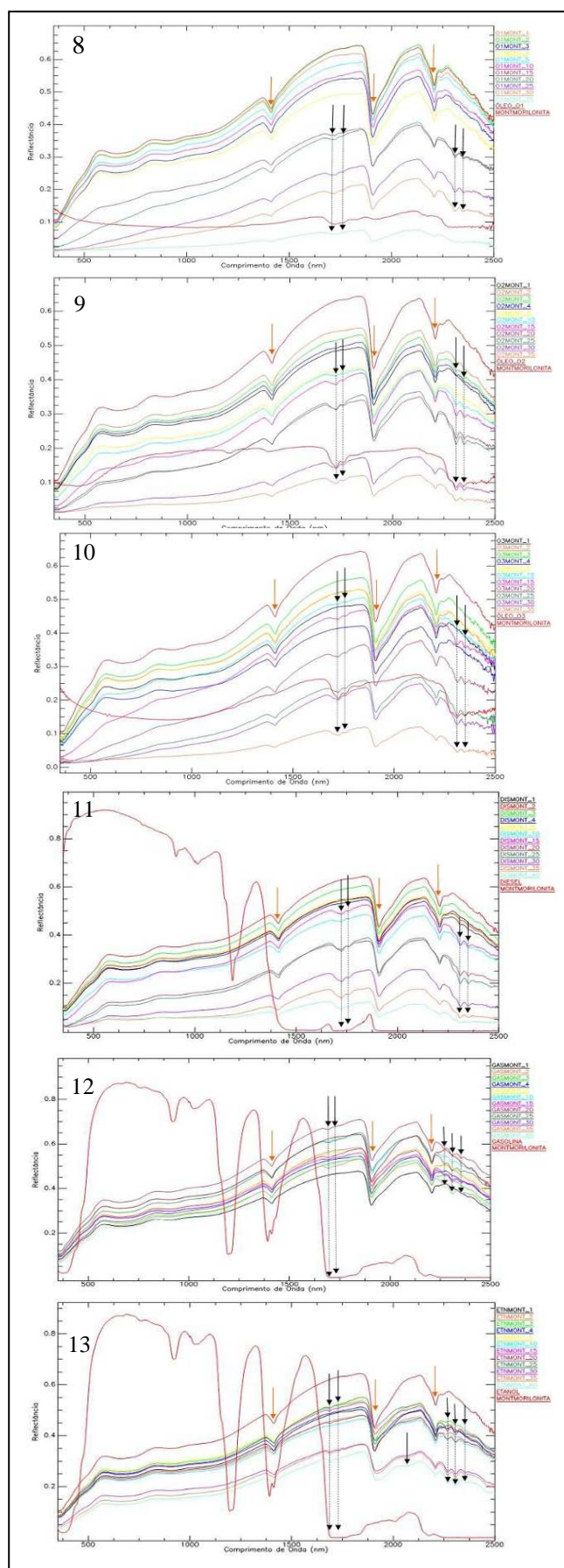
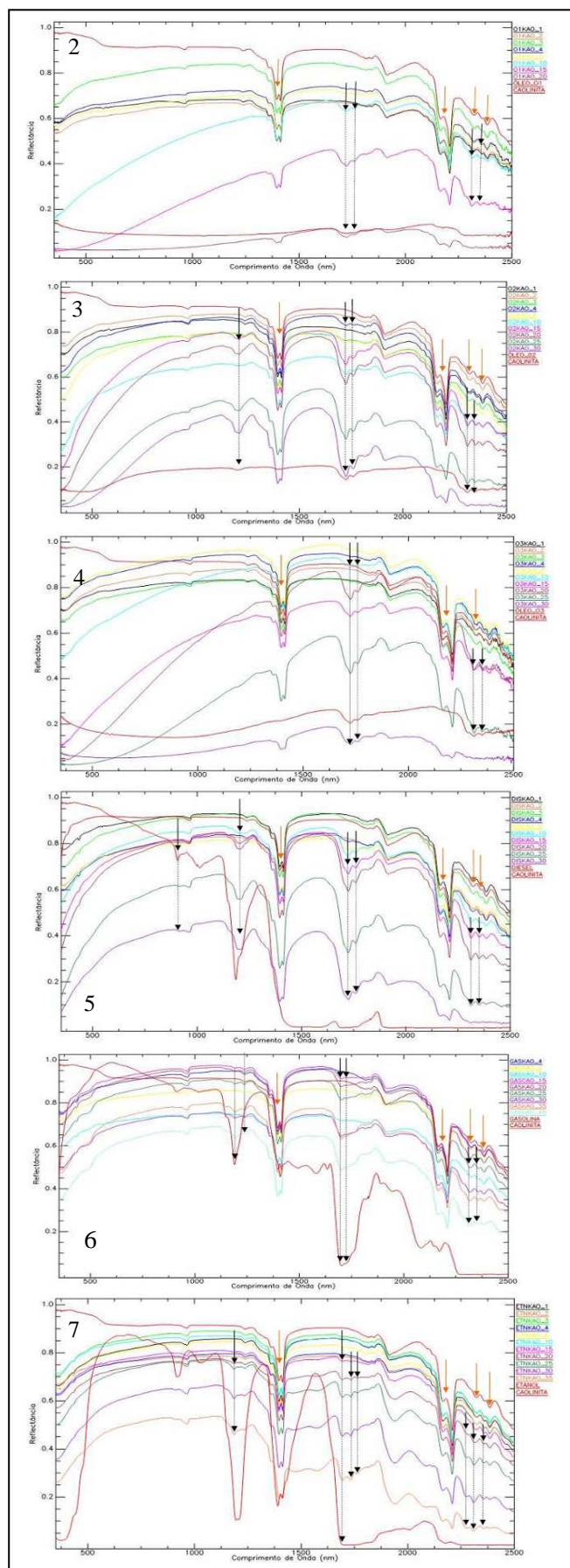
Durante o preparo inicial das misturas em laboratório foi possível observar que as amostras contaminadas com óleos leves e derivados de petróleo têm aparência muito similar a substratos contaminados com água (Figura 1). Essa foi uma motivação adicional da pesquisa, justamente pois a possível discriminação e identificação do hidrocarboneto na mistura com particulados em relação a situações onde a umidade do solo é alta, pode contribuir na caracterização remota de uma exsudação ou vazamento de petróleo.



Figura 1: misturas de areia contaminadas com A-água, B-óleo O2, C-diesel e D-gasolina O3. Escala: 3,0 cm.

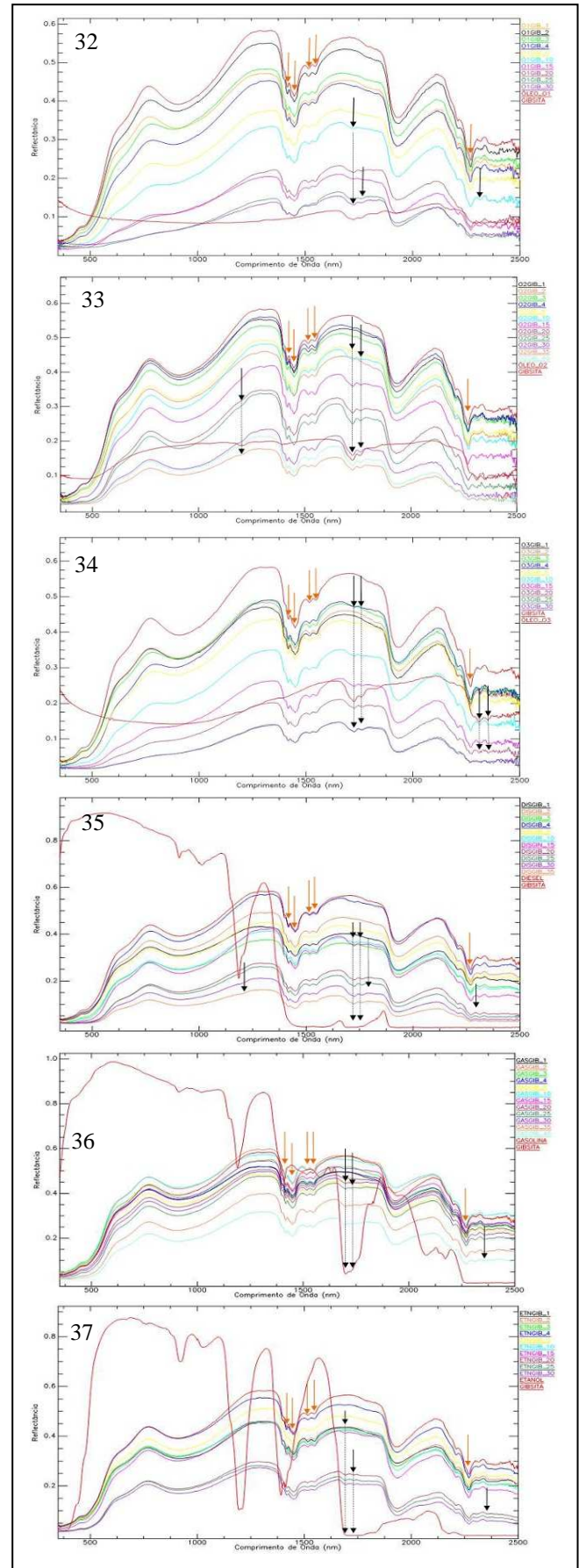
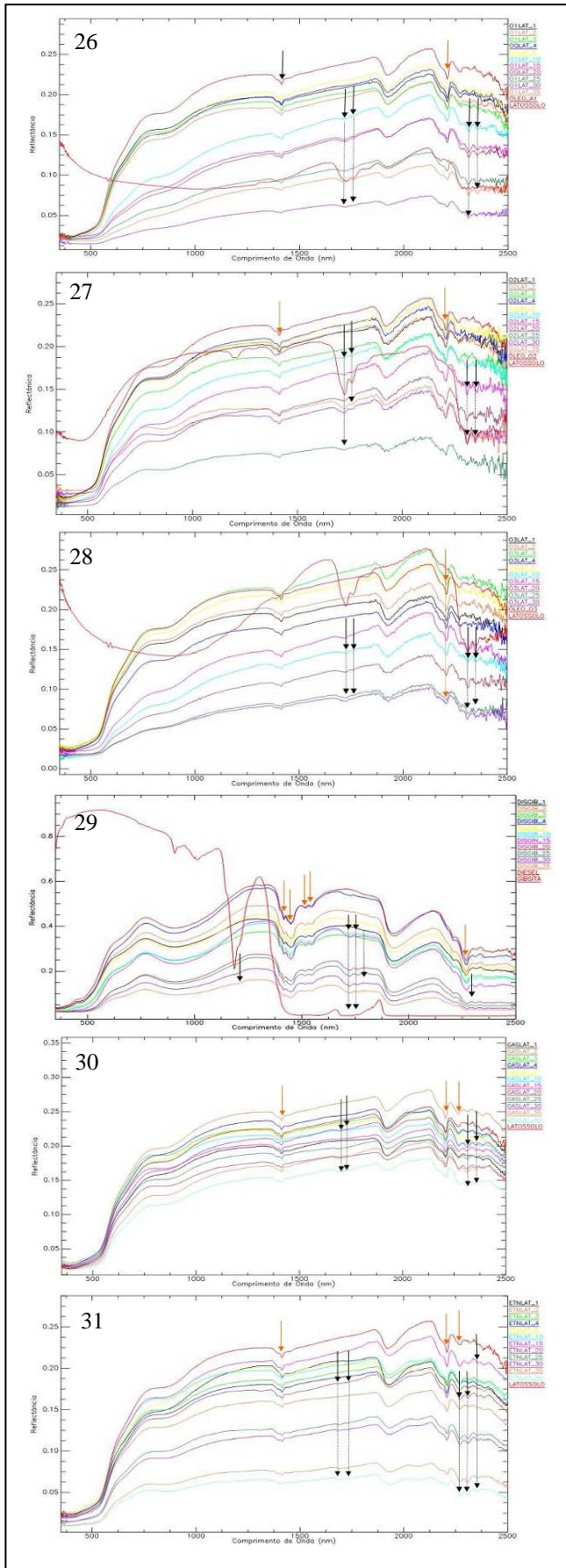
As Figuras 2 a 38 mostram as variações das respostas espectrais dos substratos contaminados de acordo com as diferentes concentrações do contaminante na mistura, indicada em porcentagem pelos números após os nomes. Observa-se que em todos os espectros as feições características dos hidrocarbonetos nas regiões de 1700 nm e 2300 nm foram identificadas, variando entre 1696 nm, 1702 nm e 1725 nm, 1761 nm e 1764 nm e 2274 nm, 2309 nm e 2311 nm e 2350 nm e 2354 nm. Além disso, de maneira geral, o aumento do contaminante na mistura causou uma queda na reflectância dos espectros de todas as misturas, em função da opacidade dos contaminantes.

A granulometria do substrato influencia diretamente as respostas espectrais. Foi observado que nos substratos com menor granulometria as feições do contaminante aparecem nos espectros com valores de contaminação baixos, entre 4% e 10%; já nos substratos de granulometria grossa, as feições dos mesmos aparecem nas amostras contaminadas com 15%.



Figuras 2 a 7: Assinaturas espectrais de amostras de caolinita contaminadas com 1- óleo O1, 2- óleos O2, 3-óleo O3, 4-diesel, 5-gasolina e 6-etanol. As setas laranjas indicam as feições do substrato e as pretas do contaminante.

Figuras 8 a 13: Assinaturas espectrais de amostras de montmorilonita contaminadas com 7- óleo O1, 8- óleos O2, 9-óleo O3, 10-diesel, 11-gasolina e 12-etanol. As setas laranjas indicam as feições do substrato e as pretas do contaminante



Figuras 26 a 31: Assinaturas espectrais de amostras de solos vermelhos (latossolo roxo) contaminadas com 25- óleo O1, 26- óleos O2, 27-óleo O3, 28-diesel, 29-gasolina e 30-etanol. As setas laranjas indicam as feições do substrato e as pretas do contaminante.

Figuras 32 a 37: Assinaturas espectrais de amostras de solos lateríticos ricos em gibsita contaminadas com 31- óleo O1, 32- óleos O2, 33-óleo O3, 34-diesel, 35-gasolina e 36-etanol. As setas laranjas indicam as feições do substrato e as pretas do contaminante.

3.1. Substrato contaminado: Caolinita

As Figuras 2 a 7 mostram as assinaturas espectrais das misturas dos contaminantes com caolinita. O óleo O2 é caracterizado pela presença da feição de absorção em 1202 nm, presente nos espectros contaminados com mais de 15%. A diferenciação entre os óleos O1 e O3 pode ser feita pela variação da forma da assinatura espectral na parte inicial dos espectros. O aumento da concentração do óleo O1 na mistura gera uma queda brusca da reflectância na região entre 700 nm e 1300 nm. Com uma contaminação de 20%, o espectro da amostra contaminada tem forma muito similar à do óleo O1. No espectro da amostra contaminada com óleo O3 a queda da reflectância é menos acelerada, uma vez que este é mais leve do que o óleo O1, e apenas com 30% de contaminação o espectro da amostra contaminada fica próximo ao do óleo O3.

No caso da amostra contaminada com diesel, a feição secundária localizada em 1202 nm surge na amostra com 10% de contaminação. Apesar do óleo O2 apresentar esta mesma feição, a diferenciação pode ser feita novamente com base na porção inicial dos espectros. O aumento de O2 na mistura gera uma queda na reflectância e o aumento da concavidade dos espectros, o que não ocorre nos espectros das amostras contaminadas com diesel. A amostra contaminada com gasolina é identificada através dos picos de absorção em 1147 nm e 1190 nm, característicos deste contaminante. Já a amostra contaminada com etanol é identificada pela feição de absorção em 1186 nm.

3.2. Substrato contaminado: Montmorilonita

Neste conjunto de amostras (Figuras 8 a 13) não foram identificadas feições secundárias nos espectros, o que dificulta a individualização dos contaminantes. A gasolina é identificada com clareza por seus picos de absorção característicos em 1147 nm e 1190 nm. Além disso, há também uma tendência de aumento da reflectância geral dos espectros com o aumento da concentração do contaminante na mistura, ao contrário do que acontece com os outros contaminantes, nos quais a tendência é a queda da reflectância. O etanol, por sua vez, pode ser diferenciado nas misturas em função da elevada definição dos picos de absorção em 2274 nm e 1696 nm que caracterizam o contaminante. O diesel é detectado na mistura através da análise da forma dos espectros no intervalo de 700 a 1300 nm pois, ao contrário das amostras contaminadas com óleo, não há uma diferença significativa na concavidade dos mesmos nesta região. Além disso, as feições de absorção na região de 2300 nm surgem com apenas 4% de contaminação e, nas amostras contaminadas com óleo, as mesmas surgem nas misturas com 10% ou 15% de contaminante.

A diferenciação entre os óleos pode ser feita pela variação da queda na reflectância na região entre 700 nm e 1300 nm. Observa-se que a reflectância diminui mais rápido nos espectros das amostras contaminadas com o óleo O1, depois nas amostras com óleo O3 e por último no óleo O2. Além disso, nota-se que mudanças na forma dos espectros não são tão significativas na região entre 700 e 1300 nm nas misturas com óleo O2; ao contrário do que acontece nas amostras contaminadas com os óleos O1 e O3, nos quais a concavidade da curva nesta região presente no espectro da amostra de montmorilonita pura é significativamente reduzida.

3.3. Substrato contaminado: Calcário (utilizado como fertilizante em solos agrícolas)

Nas Figuras 14 a 19, pode-se observar a elevada sobreposição da assinatura do contaminante sobre a do calcário, o que torna difícil a identificação do próprio substrato nas misturas com elevado valor de contaminação. Nas amostras contaminadas com gasolina, pode-se observar que a forma das feições de absorção em 1702 nm e 1724 nm é diferente da dos outros contaminantes. Nas amostras contaminadas com etanol as feições de absorção em 1696 nm, 1734 nm e 2274 nm caracterizam este contaminante.

Os óleos O1 e O3 podem ser diferenciados pela profundidade dos picos em 1725 nm e 1764 nm, que são consideravelmente menos profundos do que nas amostras contaminadas com diesel e O2. A queda da reflectância dos espectros com o aumento do contaminante na mistura diferencia O1 e O3, uma vez que nas misturas com O1 a queda é mais brusca do que com O3. Tal fato pode ser observado na diferença do espaçamento entre os espectros contaminados com 10% e 15% nas misturas com os respectivos contaminantes.

A diferenciação entre o diesel e O2 pode ser feita também pela diferença da queda da reflectância entre os espectros, uma vez que as feições de absorção são muito similares nos dois gráficos. No óleo O2, o espaçamento no conjunto de espectros contaminados de 1% a 5% é significativamente maior do que o espaçamento no grupo de espectros das amostras contaminadas com diesel. Já no conjunto das amostras contaminadas com 10% a 30%, o espaçamento é mais regular nas misturas com diesel do que nas misturas com o óleo O2.

3.4. Substrato contaminado: Solos Arenosos ricos em Quartzo

Nos espectros das misturas com os óleos e com diesel (Figuras 20 a 23), pode-se notar uma diferença expressiva na profundidade dos picos das feições de absorção em 1725 nm e 1764 nm. Nos espectros das amostras contaminadas com diesel, estes picos são mais profundos e definidos do que nas amostras contaminadas com óleo, bem como as feições de absorção em 2311 nm e 2354 nm. O óleo O3 pode ser diferenciado dos outros em função da proximidade entre os espectros. Nota-se que em relação aos óleos O1 e O2 estes ficam mais próximos com o aumento do contaminante na mistura. Os óleos O1 e O2 podem ser diferenciados em função da queda da reflectância, que é mais contínua nos espectros do óleo O2 com o aumento do contaminante na mistura. Isso pode ser notado observando a flutuação dos espectros no gráfico do óleo O1, no qual os espectros das amostras contaminadas com 4% e 10% apresentam reflectância muito superior à das outras amostras. Além disso, pode-se observar uma queda brusca entre os espectros com contaminação de 4% e 5% nas amostras contaminadas com óleo O2, que pode ser utilizada para a caracterização deste contaminante, uma vez que o mesmo comportamento foi observado nas misturas com outros substratos.

A gasolina (Fig. 24) é identificada pelos picos de absorção em 1702 nm, 1724 nm e 2277 nm, e pelo pico de absorção em 2175 nm, que não aparece nas misturas com outros contaminantes. O etanol (Fig. 25) também é identificado em função das feições secundárias, localizadas em 1583 nm e 2076 nm. Além disso, a mudança considerável nos espectros na região em torno de 1535 nm confirma a natureza do contaminante.

3.5. Substrato contaminado: Solos vermelhos (Latosolo roxo)

A diferenciação entre as amostras contaminadas com óleo e diesel (Figuras 26 a 29) foi feita com base na queda da reflectância dos espectros. Nota-se que nas misturas com óleo O3 a queda da reflectância é mais contínua. Já nas amostras contaminadas com diesel, pode-se observar que há uma queda brusca entre os espectros contaminados com 10% e 15%. Isso não é observado nos óleos O1 e O2. Ademais, as feições dos espectros do grupo de amostras contaminadas entre 1% e 5% e entre 20% e 35% estão mais espaçadas do que nos outros contaminantes. Os óleos O1 e O2 podem ser diferenciados observando-se a diferença na forma da feição na parte inicial do espectro. Nota-se que no óleo O2 a forma do espectro do latossolo predomina sobre a do contaminante, o que não ocorre nos espectros das amostras contaminadas com o óleo O1, nos quais a forma dos espectros muda bastante nesta região.

A identificação da gasolina (Figura 30) pode ser feita pela posição dos picos de absorção em 1702 nm e 1724 nm e 2277 nm, 2311 nm e 2354 nm que são característicos deste contaminante. Critério similar pode ser utilizado para identificar o etanol (Figura 31), que tem feições de absorção proeminentes e características em 1696 nm e 1764 nm e 2274 nm, 2309 nm e 2354 nm.

3.6. Substrato contaminado: Solos lateríticos ricos em Gibsita

Nos espectros destas misturas (Figuras 32 a 37), foi observado que as feições de absorção do contaminante localizadas na região de 2300 nm não ocorrem ou aparecem apenas com elevados valores de contaminação. A gasolina foi identificada em função dos seus picos de absorção característicos em 1702 nm, 1724 nm e 2277 nm. O etanol também foi diferenciado em função dos picos de absorção em 1696 nm e 1764 nm, diagnósticos apenas deste contaminante. O óleo O2 foi diferenciado através da feição de absorção secundária em 1202 nm e também pelos picos de absorção em 1725 nm e 1764 nm, que são mais profundos e mais bem definidos nestes espectros.

O diesel pode ser diferenciado dos óleos O1 e O3 em função da forma dos espectros não variar muito na região entre 700 e 1300 nm com o aumento da concentração do contaminante na mistura, ao contrário dos espectros dos demais contaminantes. Além disso, nota-se também uma queda brusca da reflectância entre os espectros das amostras contaminadas com 15% e 20%, que não ocorre nos outros dois gráficos. Os óleos O1 e O3 foram diferenciados pela variação da queda da reflectância com o aumento do contaminante na mistura, que é mais contínua nas misturas com óleo O3 do que com O1. Além disso, a feição de absorção dos hidrocarbonetos em 1725 nm e 1764 nm é bem mais definida nos espectros das amostras com óleo O3, o que auxilia na diferenciação entre os contaminantes.

4. Conclusões

Pode-se constatar que as feições secundárias e a variação da forma dos espectros em função da concentração do contaminante nas misturas são as principais evidências que podem ser utilizadas para a caracterização do contaminante no substrato, pois muitas são diagnósticas e exclusivas.

É notável a relação da variação da queda da reflectância entre os espectros com a densidade dos óleos. De maneira geral, a queda da reflectância com o aumento da concentração do contaminante na mistura é contínua nas amostras contaminadas com o óleo O1 (pesado), enquanto que nas amostras contaminadas com o óleo O2 (extra-leve), essa queda é nitidamente brusca. Em todas as misturas, o aumento da concentração do contaminante gera um aumento progressivo da profundidade das feições de absorção, principalmente na região de 1700 nm, de tal modo que a o grau de contaminação em solos pode ser correlacionada à profundidade dos picos de absorção.

A caracterização das feições de absorção características dos contaminantes somadas às variações da queda da reflectância entre os espectros é uma ferramenta muito útil que auxilia na identificação de solos contaminados por exsudação e vazamentos, bem como na caracterização qualitativa e quantitativa do contaminante.

A biblioteca espectral gerada nesse estudo é a primeira da literatura a abranger tal variedade de hidrocarbonetos e substratos, muitos dos quais particularmente importantes para os terrenos naturais e agrícolas do Brasil. A sua constituição é uma razoável referência e um passo fundamental para a caracterização remota de situações envolvendo a exposição de solos contaminados com hidrocarbonetos em imagens multiespectrais e hiperespectrais de sensoriamento remoto.

Referências Bibliográficas

- Allen C. S. & Krekeler m.P.S., **reflectance spectra of crude oils and refined petroleum products on a variety of common substrates**. Spie defense security & sensing. Paper 7684 - 22. 2010.
- Cloutis, E. A., **spectral reflectance properties of hydrocarbons: remote-sensing implications**. Science, v. 245, p. 165-168. Julho. 1989.
- Moraes C.E. *et al.*; **Análise espectral diométrica aplicada à detecção da contaminação do óleo por material particulado arenoso**. Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, INPE, p. 6351-6357. abr. 2007.