



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER APLICADA À RÁPIDA IDENTIFICAÇÃO DE PLUMAS DE HIDROCARBONETOS

M.L.A. Ramos¹, R.A. Nunes¹, M.H.P. Maurício¹, G.M. Maurício¹ e J.T. Araruna Jr²

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rua Marquês de S. Vicente, 225, Rio de Janeiro, Brasil. marcosr@dcm.puc-rio.br

² Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rua Marquês de S. Vicente, 225, Rio de Janeiro, Brasil.

Resumo – Sensores de fluorescência a laser vêm sendo usados desde a década de 1970 em trabalhos de avaliação e monitoramento ambiental. Estes sistemas, muitas vezes denominados como LIDAR (*light detecting and ranging*), representam uma poderosa ferramenta de apoio na ocorrência de emergências envolvendo derrames de óleo, fornecendo dados sobre a extensão da região atingida, bem como sobre a eficiência das medidas de recuperação. Em ambientes sujeitos a diferentes contaminantes, o sensoriamento remoto através da técnica de fluorescência induzida por laser pode ser utilizado para identificar diferentes plumas, suas extensões e a fonte principal de contaminante, tanto pela assinatura espectral dos constituintes da poluição, bem como pelo decaimento temporal de fluorescência.

Este trabalho apresenta um procedimento simplificado e rápido para o processamento dos espectros obtidos através do LIF-LIDAR existente na PUC-Rio, de modo a realizar uma rápida caracterização espectral, *in situ*, dos poluentes presentes em uma pluma. Foram obtidos os espectros característicos para diferentes compostos químicos (produtos derivados do petróleo, óleos vegetais e detergentes) presentes nos poluentes típicos das regiões costeiras urbanas. Após um rápido processamento, as intensidades da emissão fluorescente de três bandas são extraídas a partir do espectro e usadas para a geração de informações bi-variáveis.

Também é apresentada a metodologia utilizada para a escolha dos parâmetros de normalização e extração de informações dos espectros. O procedimento apresentado se baseia na obtenção de uma informação bi-variável, gerada a partir do processamento das três bandas selecionadas de forma a produzir meios para a distinção entre diferentes plumas existentes e/ou a variação espacial na composição química da pluma. Este procedimento pode ser conduzido em tempo real, permitindo que as informações obtidas sejam transmitidas imediatamente ao controle de operação em situações de emergência.

Palavras-Chave: LIDAR; Derrames de Óleo; Monitoramento Ambiental

Abstract – Laser fluorosensors have been used since the 70's in environmental assessment and control. These systems, so called LIDAR (*light detecting and ranging*), are powerful tools in oil spill emergencies, providing data about the extension of the area and about the efficiency of the recovery procedures. In an environment with several different contaminants, it can be used to identify the different slicks, their extensions, and the major source of contaminants, through spectral signature analysis of the pollutant constituents.

This work presents a simplified and quick approach to the LIDAR obtained spectra processing, in order to obtain a fast (*in situ*) spectral characterization of the pollutants present in the plume. The characteristic LIDAR spectra were obtained for different chemical compounds (petroleum products, vegetable oils and detergents) present in typical contaminants of urban coastal regions. After a fast processing, the intensities of three bands are extracted from spectra and used to generate bi-variable information. It is also shown the methodology used to choose the spectra normalization and differentiation parameters.

The procedure presented is based on the obtention of bi-variable information, generated from the processing of three selected bands, in order to provide means for the distinction among different plumes present and/or the chemical composition spatial variation within the plume. This procedure can be conducted in real time, allowing the information obtained to be immediately transmitted to an operation controller in emergency occurrences.

Keywords: LIDAR, Oil Spill, Environmental Monitoring

1. Introdução

Com o aumento da preocupação com a contaminação de solos e águas por derivados do petróleo provenientes das indústrias química e petrolífera, e a conseqüente pressão da sociedade e dos órgãos governamentais pelo aumento da eficácia das ações de remediação do meio impactado, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas e equipamentos capazes de detectar eventuais vazamentos, bem como avaliar a extensão da área atingida, de forma rápida e em locais de difícil acesso.

As técnicas convencionais de monitoramento ambiental apresentam limitações em relação ao tempo para diagnóstico, ao custo por amostragem e à geração de resíduos, além da dificuldade de serem conduzidas em condições adversas, como por exemplo, quando da ocorrência de acidentes na água em períodos noturnos. Em situações de vazamento, a delimitação imediata da área atingida pode ser determinante para impedir ou minimizar o impacto sobre o meio-ambiente.

A técnica de Fluorescência Induzida por Laser (LIF), quando configurada para a utilização em sensoriamento remoto, embarcada em uma aeronave, permite a verificação de áreas muito extensas e fornece um diagnóstico quase instantâneo do local analisado, permitindo análise qualitativa e semi-quantitativa da pluma do contaminante em tempo real.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo estudar e desenvolver procedimentos experimentais para obter uma rápida caracterização de um sítio (água e solo) contaminado por hidrocarbonetos. Para a aplicação em ambientes marinhos onde o óleo se encontra na superfície, a técnica LIF-LIDAR instalada em uma aeronave (sensoriamento remoto), foi desenvolvido um processamento de geração de informação bivariável para uma rápida identificação da pluma. No caso do solo, onde se faz necessário utilizar uma ferramenta mecânica (cone penetrômetro) para penetrar no solo e possibilitar o transporte de radiação, por meio de fibras ópticas, até o ponto contaminado, foi realizado um ensaio com amostras no laboratório, demonstrando que através de procedimentos de cálculo de normalização utilizando banda larga, é possível se obter uma avaliação semi-quantitativa do contaminante no solo.

3. Revisão Bibliográfica

A fluorescência é a rápida luminescência de um material causada por um estímulo externo, no caso deste trabalho, o laser. As propriedades ópticas dos solos, i.e., cor, refração, reflexão e absorção são importantes para a identificação mineralógica mas não permitem uma rápida caracterização dos mesmos. A técnica de fluorescência induzida por laser desenvolvida para a utilização em sensoriamento remoto de hidrocarbonetos poli-aromáticos, clorofila - a e óxidos de metais pesados pode ser útil para a análise "in situ" de amostras de solo e água (Nunes et al, 2000).

A fluorescência é um processo resultante de um mecanismo de decaimento energético de uma molécula a partir de um estado excitado através da emissão espontânea de fótons a uma taxa constante (Boeker & Grondelle, 1999).

Qualquer molécula que absorva radiação tem o potencial de fluorescer. Entretanto, a maior parte das moléculas não fluoresce por sua estrutura proporcionar caminhos não radiativos pelos quais a desexcitação pode ocorrer a uma taxa maior que a emissão fluorescente.

Uma forma simples de se expressar a contribuição relativa da fluorescência é através da eficiência quântica Φ_F . A eficiência quântica Φ da fluorescência molecular é a razão entre o número de moléculas que fluorescem e o número total de moléculas excitadas (ou a razão entre fótons emitidos e fótons absorvidos), como ilustrado na Equação 1.

$$\Phi_F = \frac{R_f}{R_f + R_r} = \frac{R_f}{\sum_i R_i} \quad (1)$$

onde R_f representa a taxa de desexcitação fluorescente, R_r representa a taxa de desexcitação não radiativa e $\sum_i R_i$ representa o somatório de todos os processos possíveis de decaimento (Skoog et al., 1994 e Boeker & Grondelle, 1999).

A Fluorescência induzida por laser (LIF – *Laser Induced Fluorescence*) é uma técnica que utiliza a incidência de uma radiação laser sobre uma amostra de forma a provocar a fluorescência de espécies de interesse, que é detectada por instrumentos apropriados.

A técnica LIF apresenta grandes vantagens no que diz respeito à seletividade, pois apenas algumas espécies fluorescem e em comprimentos de onda característicos e bem definidos. Os principais pontos positivos da técnica LIF são descritos a seguir (Ashfold in Andrews & Demidov, 1995):

- Medição quantitativa da concentração: a intensidade total da fluorescência induzida é diretamente proporcional ao número de moléculas no estado fundamental.
- Sensibilidade: Teoricamente, apresenta “background” zero, pois se uma molécula não absorve a radiação, a mesma não fluoresce. Na prática, a radiação laser espalhada dificilmente é eliminada totalmente, mas pode ser em grande parte minimizada pelo uso de filtros apropriados e efetuando a detecção após o pulso de excitação do laser.
- Seletividade: Como o mecanismo de emissão conecta dois níveis discretos, então a emissão ocorre apenas em algumas frequências bem definidas. Assim, a técnica pode apresentar seletividade de espécie tanto no processo de excitação quanto no de detecção da fluorescência.

O sensoriamento remoto através da técnica LIF-LIDAR pode ser uma ferramenta utilizada para se obter informação precisa sobre a extensão da área atingida. O sensoriamento remoto, reconhecidamente, aumenta a eficiência dos procedimentos de contingência e limpeza após o derrame.

Os recentes avanços tecnológicos tornaram a instrumentação necessária para as atividades de sensoriamento remoto muito mais acessível, tanto do ponto de vista econômico como do operacional (Fingas & Brown, 1997).

4. Metodologia Experimental

Em acidentes ambientais, o fator tempo é determinante na eficiência das ações de contingência, por exemplo, para se evitar que a dispersão de uma pluma de óleo atinja uma região costeira ou um aquífero subterrâneo. Desta forma, o desenvolvimento de procedimentos que permitam o processamento de dados e a análise em tempo real para uma avaliação da extensão do acidente é de grande relevância para a orientação da tomada de decisão em campo e “in situ”.

O procedimento experimental envolve a realização de uma série de medidas sobre a mesma região do espaço amostral, de forma a obter um espectro médio da região que está sendo analisada. Sobre este espectro se faz passar um filtro mediana envolvendo um certo número prefixado de vizinhos, gerando um novo espectro com relação sinal-ruído adequada a uma boa avaliação dos mesmos. Sobre estes espectros é que serão calculadas as intensidades das bandas de interesse para cada aplicação, seja ela objetivando uma avaliação qualitativa e/ou semi-quantitativa.

Para o caso de uma avaliação semi-quantitativa da pluma no solo onde estamos interessados no levantamento do perfil de dispersão da pluma ao longo da profundidade de penetração da sonda (cone penetrômetro) pode ser suficiente a utilização de uma única banda espectral cuja intensidade vai estar associada à concentração do contaminante.

Para o caso de uma avaliação qualitativa da mancha de óleo para orientar sua contenção e/ou acompanhar a sua dispersão faz-se mais útil a determinação de pelo menos duas informações (informação bi-variável) envolvendo o processamento da intensidade de três bandas.

Para a realização do levantamento da assinatura espectral de diferentes tipos de óleos e outros possíveis poluentes de interesse, foram obtidos espectros para uma variedade de compostos, excitados com o mesmo comprimento de onda disponível no equipamento LIF-LIDAR ($\lambda=355\text{nm}$). Desta forma, realizou-se a montagem de uma base de dados de informações espectrais dos compostos orgânicos de interesse. Estes espectros foram obtidos através de técnica espectrofluorimétrica convencional, utilizando o espectrofluorímetro QMI da Photon Technology International®.

O processo de normalização pode seguir duas abordagens diferentes, em função do objeto de interesse nos espectros. Neste trabalho os espectros foram empregados para a obtenção das assinaturas espectrais dos óleos e para uma análise semi-quantitativa da contaminação, e para cada abordagem um procedimento de normalização diferente foi utilizado.

Caso a análise dos espectros tenha o intuito de avaliar a assinatura espectral do contaminante e para experimentos de campo onde a variação dos parâmetros envolvidos é grande e a repetitividade das condições não pode ser garantida, o interesse se concentra nas intensidades relativas entre as diferentes regiões (bandas) dos espectros. Neste caso, a normalização do espectro é realizada em função do máximo de intensidade de cada espectro. Desta forma eliminam-se as diferenças de intensidade devidas a variações de concentração do contaminante, e os espectros podem ser comprados dentro de uma mesma ordem de grandeza, variando todos em intensidade de 0 a 1.

Entretanto, para a realização de uma análise semi-quantitativa da concentração do poluente a abordagem para a normalização será diferente. A partir dos espectros de fluorescência do solo obtidos para diferentes concentrações do poluente e para não contaminado, realiza-se uma análise visual dos mesmos e seleciona-se um ponto onde a variação entre eles foi pequena. Este ponto deve representar uma região de pouca ou nenhuma influência da fluorescência do contaminante sobre a do solo. Normalizando, então, os espectros por este ponto, a área gerada sob cada curva e o branco pode ser correlacionada com a concentração do contaminante na amostra.

Uma vez normalizados os espectros podem ser devidamente analisados, de forma qualitativa ou semi-quantitativa, e servem de subsídio para a tomada de decisão durante a investigação, como por exemplo uma melhor definição das áreas que devem ser estudadas com maior minúcia e a áreas com as quais não se necessita despende tempo e recursos, realizando análises minuciosas.

5. Resultados e Discussão

5.1. Análise Semi-Quantitativa da Contaminação de Solos por Gasolina.

Foi realizado um experimento com amostras de solo com diferentes níveis de contaminação por gasolina, de forma a realizar uma análise semi-quantitativa da contaminação nas amostras a partir da proporcionalidade entre a intensidade da fluorescência e a concentração do contaminante.

Para a normalização seleciona-se uma região onde a variação espectral das amostras é pequena. Este ponto representa uma região de pouca influência da fluorescência do contaminante sobre a amostra.

A diferença entre as áreas dos espectros normalizados fornece uma informação sobre a variação da concentração de poluente.

As amostras foram contaminadas com diferentes concentrações de gasolina e os espectros de fluorescência foram obtidos, no LabMAR, com o equipamento LIF-LIDAR. Após a seqüência de processamento descrito na metodologia, obtém-se espectros como os da figura 1a. O espectro de menor intensidade é relativo ao branco (amostra de solo não contaminado) e o de maior intensidade refere-se à mesma amostra de solo saturado com gasolina. As amostras contaminadas com diferentes concentrações vão fornecer espectros de maior ou menor intensidade como o espectro intermediário da figura 1a. Na figura 1b são apresentadas duas curvas que são o resultado da subtração ponto a ponto do espectro do branco das amostras contaminadas. Um valor para ser associado à concentração relativa pode ser obtido, por exemplo, para este caso, como o valor da área sob a curva na região entre 450 e 550 nm. Este valor pode ser relacionado com a concentração absoluta através de uma curva de calibração.

Ao subtrair dos espectros dos solos contaminados o espectro do solo puro, a área sob cada uma das curvas obtidas é proporcional ao teor de gasolina no solo.

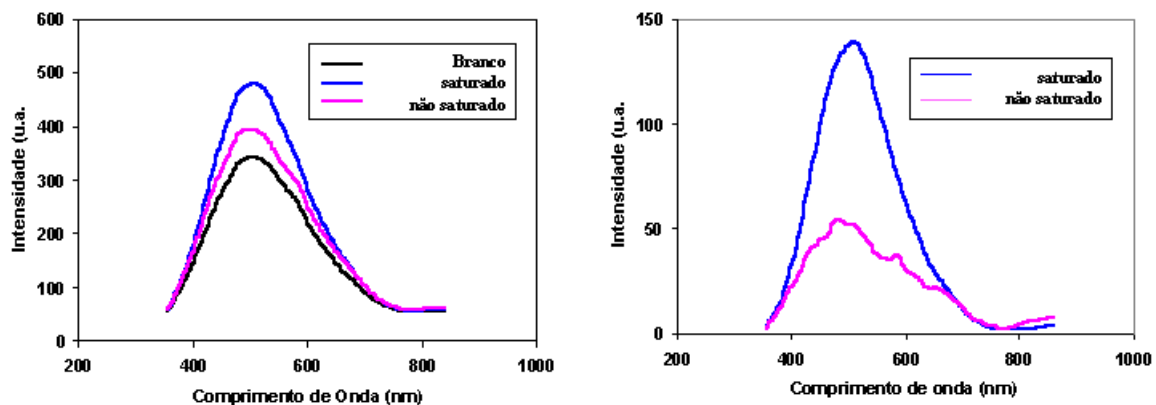


Figura 1: (a) Espectros de fluorescência de amostras de solo com níveis diferentes de contaminação por gasolina. (b) Espectros de fluorescência de amostras de solo após a subtração do espectro do branco. A área sob cada espectro está relacionada com a concentração de gasolina presente em cada amostra.

O contexto deste processamento porém não é o de se obter um valor preciso para a concentração de hidrocarbonetos, mas sim o de possibilitar a obtenção de uma informação da concentração relativa que poderá ser visualizada durante a penetração do cone no solo para se obter um perfil da pluma ao longo da profundidade.

5.2. Análise Qualitativa Bi-Variável.

Os diagramas bi-variáveis são ferramentas que facilitam muito a interpretação dos espectros de fluorescência, uma vez que associam a assinatura espectral de cada óleo, ou de cada família de óleo, a um par de coordenadas (x,y). Para gerar esta informação bi-variável são utilizadas as intensidades de bandas do mesmo espectro para uma rápida caracterização do tipo de contaminante. Uma destas bandas é utilizada para a normalização das duas outras bandas. Desta forma eliminam-se as diferenças de intensidade devido a variação de concentração do contaminante. Assim os valores destas duas bandas fornecem uma informação bi-variável que pode, de maneira simplificada, ser analisado em um gráfico $x \otimes y$.

A seleção das três bandas foi realizada a partir da base de dados de informações espectrais de diferentes poluentes de interesse, montada através de técnica fluorimétrica convencional. Realizou-se então, um tratamento estatístico de forma a revelar as características espectrais da fluorescência dos óleos. Após o processamento de todos os dados, foi calculado o desvio padrão ponto a ponto entre a emissão fluorescente dos poluentes para um determinado comprimento de onda de excitação.

Os valores normalizados da intensidade da fluorescência nos pontos de maior desvio padrão de cada poluente foram utilizados para o cálculo de razões entre estes valores de forma a associar o espectro de fluorescência de cada composto a um par de coordenadas no formato (x, y) da seguinte forma:

$$x = \frac{\text{Banda 1}}{\text{Banda 3}}; y = \frac{\text{Banda 2}}{\text{Banda 3}}$$

De posse deste par (x, y) podemos gerar um diagrama bi-variável, no qual é possível separar as famílias de óleos de acordo com suas características espectrais.

Para o caso em questão, envolvendo a rápida identificação de óleo sobre a superfície da água, os valores de x e y foram calculados partindo do pressuposto de que uma boa escolha seria utilizar como fator de normalização (banda 3) uma banda intermediária entre as duas outras bandas (bandas 1 e 2), que apresentaram o maior desvio padrão.

Utilizando as rotinas desenvolvidas para identificação da posição de máximo nos espectros, e para o processamento primário dos espectros obtidos, visando a análise em tempo real, realizou-se um tratamento estatístico de forma a revelar as características espectrais da fluorescência dos óleos.

As bandas 1, 2 e 3 foram selecionadas nas regiões de maior desvio padrão entre os valores das intensidades de fluorescência (Figura 2b), conforme o procedimento descrito no capítulo anterior, construiu-se um diagrama bivariável (Figura 3a).

Foi realizada uma simulação para a utilização dos diagramas bivariáveis, a partir da base de dados de informações espectrais dos poluentes de interesse (Figura 2a), montada através de técnica fluorimétrica convencional, e de dados da literatura.

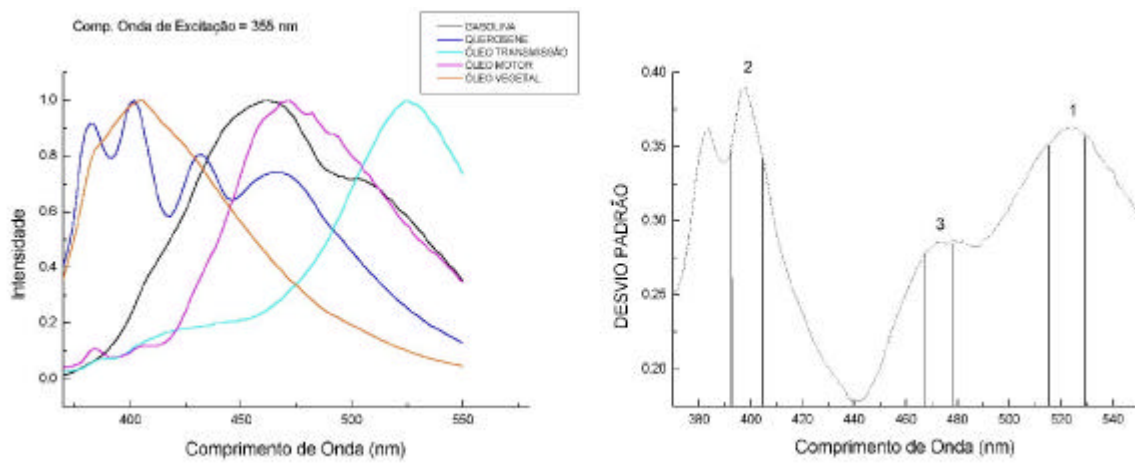


Figura 2: (a) Espectros de fluorescência de quatro diferentes tipos de poluentes obtidos através de técnica fluorimétrica convencional (comprimento de onda de excitação de 355 nm). (b) Variação do desvio padrão, em função do comprimento de onda, entre os valores das intensidades de fluorescência dos óleos e demais poluentes da base de dados.

A utilização do sistema LIF-LIDAR instalado em uma aeronave juntamente com um sistema de videografia permite que se obtenha uma rápida identificação da origem de cada mancha presente na superfície da água, como ilustrado na figura 3b.

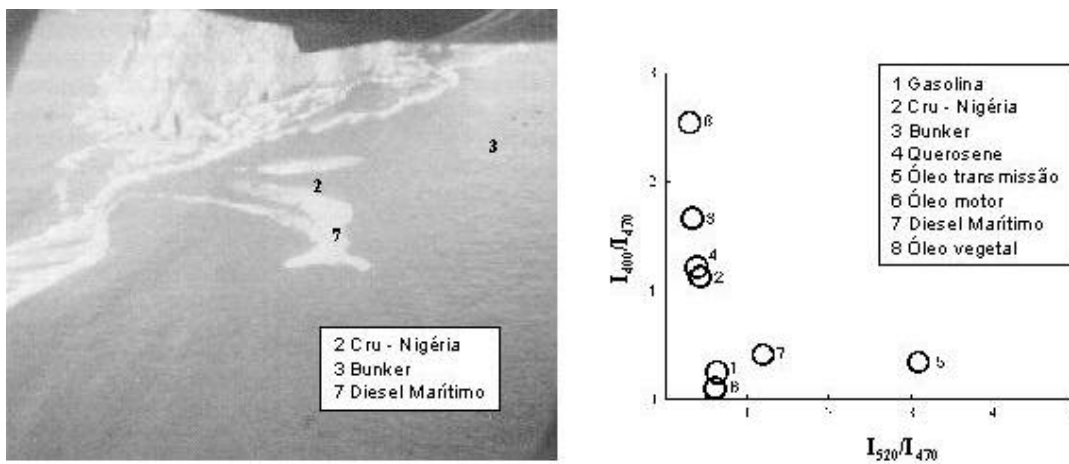


Figura 3: (a) Diagrama bivariável gerado a partir da base de dados e da literatura. Cada ponto no gráfico representa a assinatura espectral de cada óleo ou família de óleos. (b) Imagem digital de plumas de óleo pela utilização do diagrama bivariável.

6. Conclusões

As metodologias de processamento de respostas espectrais apresentadas neste trabalho são simples e rápidas o suficiente para permitir a obtenção de uma informação em tempo real. Isto é, a informação pode ser obtida durante o deslocamento da aeronave, no caso de identificação de manchas na água, e durante o deslocamento do cone no processo de penetração no solo.

Demonstrou-se também que as abordagens aqui apresentadas permitem tanto uma identificação qualitativa, origem do contaminante, quanto uma identificação semi-quantitativa visando o mapeamento da dispersão de uma pluma no solo.

Ambas as abordagens - solo e água - aqui apresentadas permitem ao operador, otimizar o trabalho e tomar decisões durante a realização do trabalho de campo, poupando assim, recursos financeiros e humanos disponibilizados para o mesmo, seja este uma emergência com um vazamento acidental ou um monitoramento do processo de remediação.

A espectroscopia de fluorescência induzida por laser se apresenta então como uma poderosa ferramenta para o monitoramento de ambientes marinhos em situações de emergência devido a sua capacidade de operação diurna e noturna, bem como sob diferentes condições de tempo e ondas.

7. Agradecimentos

Agradecemos à Agência Nacional do Petróleo pela ajuda financeira ao trabalho.

8. Referências

- ANDREWS, D. L., DEMIDOV, A. A. An Introduction to Laser Spectroscopy. Plenum Press, p.1-2, 25-26, 28-31, 35, 48-49, 1995.
- BALSHAW-BIDDLE, K., OUBRE, C. L., WARD, C.H. Subsurface contamination monitoring using laser fluorescence. Lewis Publishers, p. 1, 81, 2000.
- BOEKER, E., GRONDELLE, R. van. Environmental Physics. John Wiley & Sons, p. 348-349, 1999.
- BROWN, C. E., FINGAS, M. F., NELSON, R. D., MULLIN, J. V. Locating Oil Spills with Airborne Laser Fluorosensors. International symposium on Industrial and Environmental Monitors and Biosensors, SPIE, Photonics East, 1998.
- BUNKIN, A. F., VOLIAK, K. Remote Sensing of the Ocean: Methods and applications. John Wiley & Sons, p. 1, 13, 2001.
- DAVIS S. P. Diffraction Grating Spectrographs. Holt, Rinehart and Winston, 1978.
- FINGAS, M. F., BROWN, C. E. Remote Sensing of Oil Spills. Sea Technology (September 1997), p. 37-46, 1997.
- HALLIDAY D., RESNICK, R., WALKER, J. Fundamentos de física. 4 Ótica e Física Moderna. Livros Técnicos Científicos Editora, p. 85-89, 1994.
- HENGSTERMANN, T., REUTER, R. Lidar Fluorosensing of Mineral Oil Spills on the Sea Surface. Applied Optics, vol. 29, No. 22, p. 3218-3227, 1990.
- MEASURES, R. M. Laser Remote Sensing. John Wiley & Sons, 1984.
- NUNES, R. A., TABARES, R. H., BUNKIN, A. F., PERSHIN. Compact Lidar for Remote Sensing of the Pollution. Water Pollution 97, p. 1-7, 1997.
- NUNES, R. A., TABARES, R. H., CARVALHO, I. M. de, BUNKIN, A. F., PERSHIN, S., SILVA, F. C. da, PALMIERI, F., MILIOLI, V. S., RAMALHO, A. L. Caracterização in Situ de Solos por Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser. p. 1 a 6, 1998.
- SERWAY, R. A., Física 3. Eletricidade, Magnetismo e ótica. Livros Técnicos Científicos Editora, 1996.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. Analytical Chemistry. An Introduction. Saunders. College Publishing, p. 443-447, 1994.
- Tabares, R. H. Espectroscopia de plasma induzida por laser. Aplicações na caracterização de materiais. Tese de Doutorado DCMM - PUC/Rio, 2000.