

## Caracterização espectral de petróleos de bacias produtoras brasileiras

Talita Lammoglia<sup>1</sup>  
Carlos Roberto de Souza Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Caixa Postal 6152 – 13083-970 - Campinas - SP, Brasil  
{talita.lammoglia, beto}@ige.unicamp.br

### Abstract

Spectroscopy is the basis for offshore hydrocarbon (HC) seeps detection and characterization through optical remote sensing, since diagnostic spectral features allow for the characterization of oil. This work shows the results of lab and field spectral measurements of 12 petroleum samples yielded from key, oil-rich sedimentary basins in Brazil. Measurements comprised reflectance data (VNIR-SWIR), Directional Hemispherical Reflectance (DHR), and emissivity data (TIR). These spectra were analyzed by Principal Components Analysis (PCA). The experimental results indicate that for the VNIR-SWIR range: (i) spectral features can be recognized whether oil is emulsified or over ocean water; (ii) different oil types can be qualitatively distinguished based on these features (i.e. light or heavy), even considering oil over water; (iii) the same applies for oil measurements simulated at the spectral resolution of hyperspectral (220-bands/Hyperion) and multispectral (50-band/HSS, 9-bands/ASTER) sensors. Within TIR wavelengths (3-14  $\mu\text{m}$ ), typical HC spectral features can also be resolved and oil types qualitatively segregated using PCA, including both full-resolution spectra and spectra resampled to  $\sim 10$ -bands thermal multispectral sensors (HSS). However, despite the fact that oil emissivity is always lower than water, such separation seems unworkable using 8-12  $\mu\text{m}$  TIR features only; emissivity spectra are essentially flat for all samples in this interval. This research demonstrated that oil can be qualitatively distinguished based on both VNIR-SWIR and TIR spectroscopy data using chemometric tools, with important implications for remote off-shore oil exploration and oil leak detection.

**Palavras-chave:** hydrocarbon, spectroscopy, reflectance, emissivity, principal component analysis, hidrocarboneto, espectroscopia, reflectancia, emissividade, análise de principais componentes.

### 1. Introdução

O petróleo é constituído por uma mistura de componentes químicos orgânicos (hidrocarbonetos) e pode ser classificado com base no grau API, viscosidade, teor de enxofre ou quantidade relativa dos componentes químicos (i.e. saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Os sistemas petrolíferos em sub-superfície não são completamente selados e permitem o escape natural de hidrocarbonetos (HCs) em terra (*on-shore*) e no mar (*off-shore*), os quais são denominados exsudações. As imagens orbitais, que possibilitam uma visão sinóptica de extensas áreas, facilitam a detecção e monitoramento das exsudações. No mar, considerável sucesso vem sendo obtido com uso de dados de radares e fluorosensores. Todavia, não há um sistema único, eficiente e acessível de mapeamento remoto e caracterização de exsudações com imagens orbitais. Neste sentido, a aplicação de técnicas de sensoriamento remoto ótico se coloca como uma alternativa promissora, para qual há necessidade do entendimento do comportamento espectral do petróleo sobre a água.

A caracterização espectro-radiométrica de petróleos tem sido foco de diversas pesquisas. Porém, nenhuma até hoje demonstrou a possibilidade de caracterização remota qualitativa do óleo no mar com base em dados de reflectância ou emissividade. A presente investigação busca contribuir neste sentido, com base em bibliotecas espectrais, bem como na geração de modelos quimiométricos. Em síntese, este trabalho inclui a caracterização espectro-radiométrica de 12 diferentes amostras de HCs por reflectância para o VNIR e SWIR, bem como reflectância direcional hemisférica (DHR) e emissividade para o TIR. Estes dados espectrais, reamostrados ou

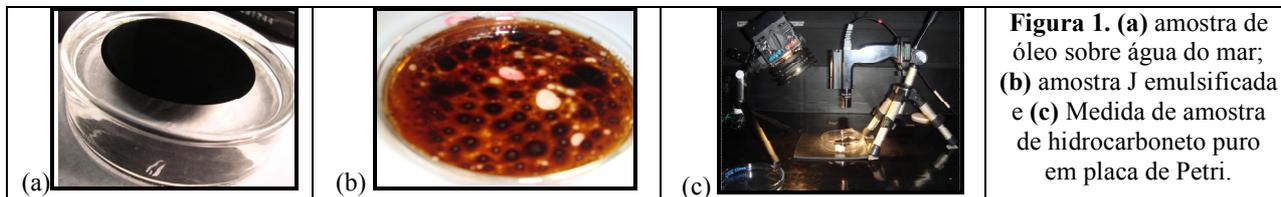
não para sensores aeroportados e orbitais, são estudados pela Análise por Componentes Principais (ACP) buscando a separação qualitativa dos óleos nos diferentes intervalos espectrais.

## 2. Materiais e Métodos

Doze amostras de petróleo das principais bacias sedimentares brasileiras foram caracterizadas espectralmente pelos seguintes métodos:

### 2.1. VNIR-SWIR (Visible-Near InfraRed – ShortWave InfraRed / 0,35 a 2,5 $\mu\text{m}$ )

A caracterização espectral das amostras no intervalo VNIR-SWIR foi realizada com auxílio do espectro-radiômetro FiedSpec® Pro da *Analytical Spectra Devices*. Dados de reflectância foram gerados a partir de medidas de intensidade de iluminação do alvo e de um material de referência de reflectância conhecida (Spectralon®). As amostras foram preparadas com base no comportamento do óleo exsudado na coluna d'água e nos experimentos preliminares de Salisbury *et al.* (1993), considerando: (i) amostras de óleo puro, (ii) amostras de água do mar coletadas na praia de Copacabana-RJ ou sintéticas preparadas com o *Instant Ocean Sea Salt* da *Aquarium Systems Inc.*; (iii) amostras de óleo sobre a água do mar em diferentes espessuras (i.e. 15,7; 31,4; 78,6 e 190  $\mu\text{m}$ ) simulando situação real (**Fig. 1a**); (iv) amostra com emulsão do óleo com água do mar – nesse caso, uma mistura de 70% de água do mar e 30% de óleo foi agitada buscando formar uma emulsão, tal como acontece naturalmente no mar devido à agitação das ondas (**Fig. 1b**). As amostras foram colocadas em placas de Petri. As medidas foram executadas em diversas geometrias (iluminação de 0, 15, 30 e 45° e medida em 0, 15, 30 e 45°), sempre com a fonte de iluminação posicionada a 180° da fibra ótica de medida (**Fig. 1c**). Ademais, as medidas foram efetuadas instantaneamente ou após dois dias de exposição das amostras.



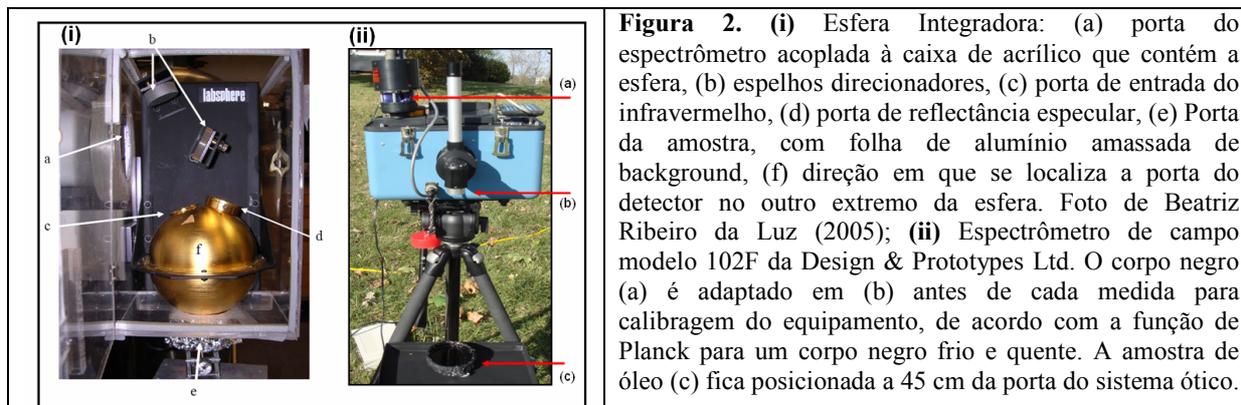
**Figura 1.** (a) amostra de óleo sobre água do mar; (b) amostra J emulsificada e (c) Medida de amostra de hidrocarboneto puro em placa de Petri.

### 2.2. TIR (Thermal InfraRed / 2,5 a 14 $\mu\text{m}$ )

A partir das amostras disponíveis, efetuou-se a caracterização espectral das amostras no intervalo do infravermelho termal nas instalações e/ou com equipamentos do *United States Geological Survey* (USGS) em Reston-Virginia/EUA:

2.2.1. *Reflectância Direcional Hemisférica (DHR)*. A caracterização do espectro de reflectância direcional hemisférica dos HCs entre 2 e 14,28  $\mu\text{m}$  foi efetuada com auxílio de uma esfera integradora conectada ao espectrômetro/interferômetro Nicolet Nexus 670 (**Fig. 2i**). Posteriormente, esses dados foram convertidos para emissividade pela lei de Kirchhoff (Nicodemus 1965), segundo a qual os objetos opacos têm emissividade  $\epsilon_{\lambda} = 1 - R_{\text{DHR}}$ . As medidas DHR incluíram: (i) medidas instantâneas, após 7 dias e após 37 dias de amostras dos HCs puros, (ii) amostras de óleo sobre água em diferentes espessuras, e (iii) emulsão óleo-água.

2.2.2. *Emissividade*. As medidas de emissividade foram efetuadas com o espectrômetro de campo, modelo 102F da *Design and Prototypes Ltd* (**Fig. 2ii**). Para calcular a emissividade são necessárias três medidas para calibração do equipamento, além da medida de radiância da amostra em si, como voltagem em número digital (Hook e Kahle 1996, Salvaggio & Miller 2001). As medidas incluíram: (i) amostras de HCs; (ii) amostras do óleo sobre água em diferentes espessuras, (iii) emulsão óleo-água.



**Figura 2.** (i) Esfera Integradora: (a) porta do espectrômetro acoplada à caixa de acrílico que contém a esfera, (b) espelhos direcionadores, (c) porta de entrada do infravermelho, (d) porta de reflectância especular, (e) Porta da amostra, com folha de alumínio amassada de background, (f) direção em que se localiza a porta do detector no outro extremo da esfera. Foto de Beatriz Ribeiro da Luz (2005); (ii) Espectrômetro de campo modelo 102F da Design & Prototypes Ltd. O corpo negro (a) é adaptado em (b) antes de cada medida para calibragem do equipamento, de acordo com a função de Planck para um corpo negro frio e quente. A amostra de óleo (c) fica posicionada a 45 cm da porta do sistema ótico.

### 2.3. Sensores Remotos, Reamostragem Espectral & Quimiometria

Um dos objetivos deste trabalho foi testar a possibilidade de detecção de exsudações e vazamentos de HCs remotamente. Para tal, é fundamental que os espectros de óleos sejam reamostrados para as bandas de sensores passíveis de utilização. Para re-amostragem foram selecionados 3 diferentes sensores em operação: (i) Sensor hiperespectral orbital Hyperion a bordo do satélite Earth Observation-1 (EO-1). Este sensor possui 242 bandas espectrais entre 400 e 2500 nm (VIS-NIR-SWIR) (Pearlman *et al.* 2000); (ii) sensor multiespectral HSS (*Hyperspectral Scanner System*), com 50 bandas, que opera a bordo de uma das aeronaves do SIPAM (Souza Filho 2004); (ii) Sensor multiespectral orbital *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer* (ASTER), a bordo da plataforma TERRA, com 14 bandas, dentre as quais 9 no VNIR-SWIR e 5 no TIR (8,125-11,65  $\mu\text{m}$ ) (Abrams *et al.* 2002).

Os espectros de óleo no intervalo do infravermelho próximo e de ondas curtas (NIR e SWIR) contêm bandas largas resultantes da sobreposição de diversos picos individuais, o que torna a interpretação destes espectros bastante complexa. Para interpretá-los, uma alternativa é o uso da quimiometria, que se fundamenta em ferramentas matemáticas e estatísticas multivariadas para elucidar os problemas de origem química (e.g., Hidajat & Chong 2000; Aske *et al.* 2001). Uma ferramenta em especial, a Análise por Componentes Principais (ACP), pode contribuir para análise exploratória dos espectros de reflectância (VNIR-SWIR), pois possibilita a redução de um grande número de variáveis espectrais a poucas variáveis ortogonais (Davis 2002).

## 3. Resultados

### 3.1. Resultados no VNIR e SWIR

Para os óleos puros, no intervalo do VIS, não são observadas feições diagnósticas, mas sim um baixo patamar constante de reflectância. O patamar de reflectância entre 0,35 e 1  $\mu\text{m}$ , ou seja, um pouco além do limite do visível, varia majoritariamente entre 2 e 4 % (cf. Byfield & Boxall 1999); maiores variações dependem da geometria de iluminação (Otremba & Piskozub 2004). No intervalo do NIR-SWIR, algumas feições principais de absorção podem ser discriminadas para todos os óleos estudados (**Fig. 3a**) (Cloutis 1989, Silverstein & Webster 1998, Winkelmann 2005): **a** (1,19  $\mu\text{m}$ ) originadas pelo  $\text{CH}_3$ ; **b** (1,21  $\mu\text{m}$ ) segundo *overtone* de  $\text{CH}$ ; **c** (1,39  $\mu\text{m}$ ) devida à molécula  $\text{OH}$ ; **d** (1,41  $\mu\text{m}$ ) primeiro *overtone* de  $\text{CH}_2$ ; **e** (1,72 a 1,73  $\mu\text{m}$ ) resultado da combinação do estiramento  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  e da combinação do estiramento simétrico e assimétrico do  $\text{CH}_2$ ; **f** (1,75 a 1,76  $\mu\text{m}$ ) *overtone* da vibração de  $\text{CH}_2$ ; **g** (2,31  $\mu\text{m}$ ) combinação da deformação axial assimétrica com a deformação angular simétrica de metila  $\text{CH}_3$  ou combinação da deformação axial simétrica de  $\text{CH}_3$  com a deformação angular assimétrica de  $\text{CH}_3$  + simétrica de

CH<sub>2</sub>; **h** (2,35 μm) combinação da deformação axial simétrica com a deformação angular simétrica de metila CH<sub>3</sub>.

3.1.1 Variações na resposta espectral vs geometria de medida e iluminação. Para o intervalo do NIR-SWIR, a despeito de sutis diferenças, não foram observadas variações devidas à geometria de medida e iluminação que alterem a resposta espectral o suficiente descaracterizar as feições diagnósticas dos diferentes óleos estudados e impedir sua caracterização.

3.1.2. Variação temporal. A avaliação da resposta espectral das amostras de HCs após exposição ao ambiente sugere que as com grau API maior apresentam maior variação na intensidade dos mínimos de reflectância com a exposição, algo possivelmente relacionado à perda de voláteis. Para amostras de menor grau API percebe-se menor alteração de intensidade dos mesmos picos.

3.1.3. Óleo Sobre a água. O registro das feições espectrais diagnósticas dos óleos depende da espessura e do tipo de óleo; contudo, a pequena espessura dos filmes sobre a água dificulta a caracterização espectral dos mesmos. Óleos mais viscosos e de menor grau API (~ <27) permitem o apontamento de feições espectrais a partir de espessuras entre 10-20 μm, enquanto a caracterização espectral de petróleos menos viscosos e de maior grau API (~ >27), requer espessuras maiores que 100-150 μm (**Fig. 3b**).

3.1.4. Óleo Emulsificado. A emulsão camufla as feições espectrais do óleo; todavia, ainda é possível identificar suas principais feições de absorção, bem como feições OH.

3.1.5. Variações na resposta espectral dependentes da qualidade do HC.

(i) *Óleos puros.* A análise das PCs dos espectros de reflectância com contínuo removido das 12 amostras (3 espectros de cada) permitiu a separação entre óleos (1) leves (baixo grau API) e menos viscosos dos mais pesados (alto grau API) e viscosos; (2) com maior ou menor porcentagem de asfaltenos; (3) com maior ou menor porcentagem de HCs saturados (**Fig. 4a**). A região de maior importância para separação dos óleos, entre leves ou pesados, situa-se entre 1600 nm e 2100 nm. A região de 1340 nm e o intervalo entre 1650 e 1850 nm é o mais indicado para a separação de amostras pela porcentagem de HCs saturados e de asfaltenos.

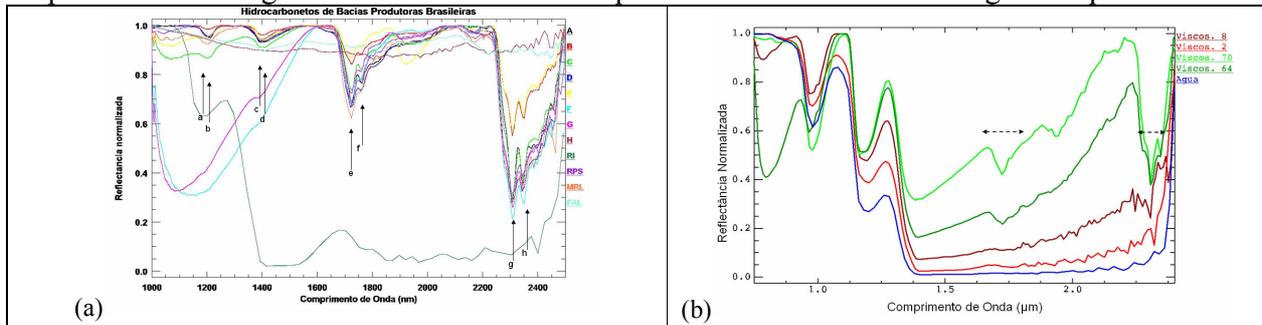
(ii) *Óleo sobre água (espessura de 127 μm).* A análise das CPs (**Figs. 4b**) dos espectros das 12 amostras de óleo sob água do mar (3 espectros de cada) permitiu a separação de (1) óleos leves e menos viscosos dos pesados e mais viscosos.

(iii) *Óleo emulsificado.* A ACP das 12 diferentes amostras de óleo emulsificados com água do mar não permitiu a sua separação. Testes foram realizados considerando (i) intervalos dos espectros ou mesmo todo o espectro (350 a 2500 nm), (ii) espectros brutos ou normalizados (contínuo removido); todos sem sucesso.

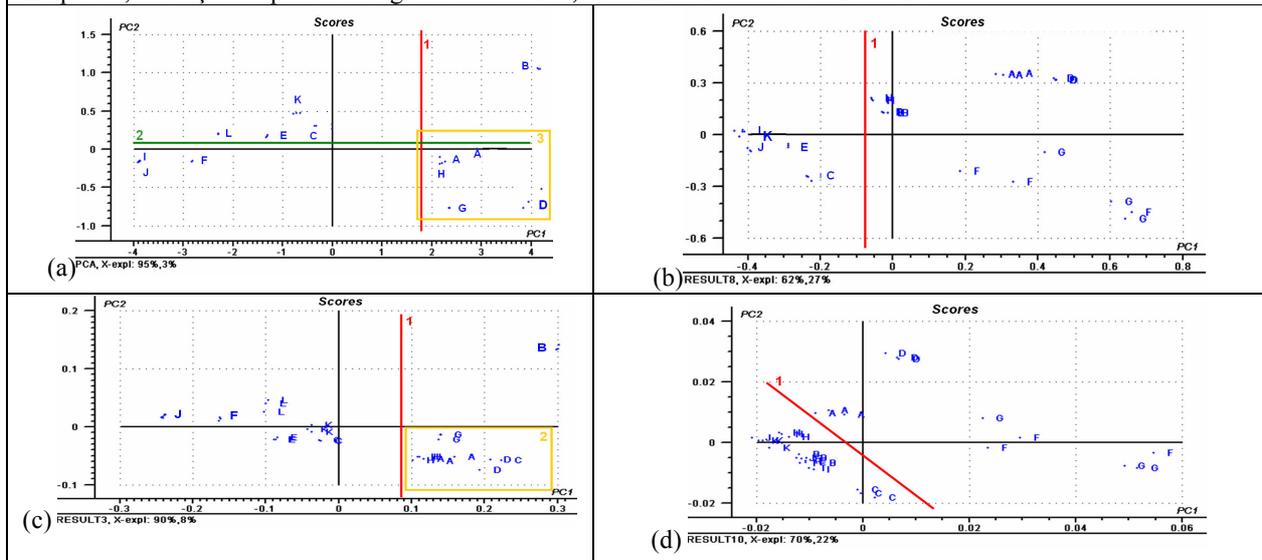
(iv) *Espectros de óleos puros re-amostrados para os sensores Hyperion, HSS e ASTER.* Os espectros de óleo puro foram re-amostrados para o sensor Hyperion, HSS e ASTER visando à avaliação do potencial de uso destes sensores para discriminar as qualidades de óleo. Os resultados obtidos com espectros re-amostrados para o sensor Hyperion são similares aos do processamento com o espectro completo, permitindo a diferenciação de óleos leves e pesados e segundo a quantidade de HCs saturados. De modo semelhante, para o sensor HSS e ASTER, os resultados da análise indicam que podem ser separados espectralmente os (1) óleos leves e menos viscosos dos pesados e mais viscosos; (2) os com maior ou menor porcentagem de HCs saturados. Os resultados foram satisfatórios, uma vez que foi possível separar qualitativamente os tipos de óleo mesmo com apenas 9 bandas registradas pelo sensor ASTER ao longo do espectro.

(v) *Espectros de Óleos sobre água re-amostrados para os sensores Hyperion, HSS e ASTER.* Os espectros de óleo sobre água foram também re-amostrados para os sensores Hyperion, HSS e ASTER visando à avaliação do potencial de uso destes para caracterizar os

óleos sobre a água do mar (i.e. exsudações e vazamentos). Para o sensor Hyperion e HSS, os resultados são semelhantes aos obtidos com o espectro completo. Para o sensor ASTER (**Fig. 4d**), os resultados indicaram que é possível segregar razoavelmente (1) óleos leves (alto grau API) e menos viscosos dos pesados (baixo grau API) e mais viscosos. Os resultados são bastante positivos, pois foi possível separar qualitativamente os tipos de óleo com amostras de 127  $\mu\text{m}$  de espessura sobre a água do mar e re-amostradas para somente 9 bandas ao longo do espectro.



**Figura 3.** (a) Espectros de reflectância do óleo puro normalizados pela remoção do contínuo; (b) Reflectância normalizada (contínuo removido) de óleo sobre água com espessura de 30  $\mu\text{m}$  para amostras com viscosidade de 2, 8, 64 e 70  $\text{mm}^2/\text{s}$  a 50° C e grau API de 47, 29, 26, 21, respectivamente. Nota-se a presença, muitas vezes ainda incipiente, de feições espectrais diagnósticas de HCs, tal como em 1700 nm e 2370 nm.



**Figura 4.** Gráfico de *scores* da CP2 vs CP1 para modelo gerado com espectros de: (a) óleo puro, (b) óleo sobre a água do mar, (c) óleo puro re-amostrado para o sensor ASTER, (d) óleo sobre água re-amostrado para o sensor ASTER. Nota-se que, para os sensores avaliados, (1) é possível separar espectralmente os óleos pelo grau API e viscosidade e (2) pela quantidade relativa de HCs saturados.

### 3.2. Resultados no TIR

**3.2.1. Reflectância Direcional Hemisférica (DHR).** No espectro de DHR as feições devidas às vibrações de estiramento e dobramento C-H permitem discriminar (i) um mínimo de reflectância (Frequência de Christiansen) próximo de 3,3  $\mu\text{m}$  e dois picos de reflectância próximos de 3,4 e 3,5  $\mu\text{m}$  (cf. Salisbury *et al.* 1993); (ii) é também possível separar espectralmente os óleos em mais leves (alto grau API, menor viscosidade, maior % de HCs saturados) e mais pesados (baixo grau API, maior viscosidade, menor % de HCs saturados) observando que entre 3,9 e 6,3  $\mu\text{m}$  o patamar de reflectância é mais alto e com feições espectrais para os óleos mais leves (i.e. amostras D, B, A). Avaliando-se a totalidade dos espectros, a partir de 6  $\mu\text{m}$  observa-se uma

resposta espectral mais plana, exceto por vibrações mais fracas resultantes de deformações angulares de C-H em 6,8  $\mu\text{m}$  (iii). Esta resposta plana deve-se a sobreposição de bandas dos diversos tipos de HCs que compõem os óleos brutos. Comparando-se as respostas entre os óleos e a da água destaca-se que a reflectância da água é menor que a do óleo, exceto para o intervalo de 3,5 e 4  $\mu\text{m}$  (**Fig. 5a**).

**3.2.2. Emissividade.** A emissividade pode ser calculada a partir dos dados de reflectância direcional hemisférica (DHR) utilizando a lei de Kirchhof (Nicodemus 1965) ou pode ser medida diretamente em campo (**Fig. 5b**). Os dados de campo podem ser aproveitados somente na janela atmosférica entre 8 a 14  $\mu\text{m}$ . Conforme previamente discutido por Buettner e Kern (1965) e Salisbury *et al.* (1993), a emissividade do óleo é menor que a da água, porém o óleo não apresenta feições espectrais evidentes no intervalo na janela atmosférica de 8 a 12  $\mu\text{m}$ .

(i) *Variações na emissividade do óleo sobre água.* A emissividade dos óleos sobre a água do mar foi medida em campo ou derivada das medidas DHR de laboratório. Os resultados destas medidas (**Figs. 5c**) indicam que (i) para o intervalo de 8-14  $\mu\text{m}$  a emissividade da água é sempre maior que a da água com filme de óleo, independente da espessura do filme; (ii) mesmo espessuras bastante finas (<15  $\mu\text{m}$ ) mostram as feições espectrais diagnósticas de HCs, ainda que incipientes (3,3-3,5  $\mu\text{m}$ ; próximo de 6,8  $\mu\text{m}$ ); (iii) as feições entre 4-6  $\mu\text{m}$  são camufladas quando o óleo está sobre a água. Os dados da presente pesquisa apresentam um avanço em relação ao trabalho de Salisbury *et al.* (1993). Estes autores relataram que, em seus experimentos, a variação da espessura dos filmes de óleos sobre água não são acompanhadas por uma variação da DHR (ou emissividade) para o intervalo de 8-14  $\mu\text{m}$ ; todavia suas medidas incluíram apenas grandes espessuras de filmes de óleo (entre 0,2 e 3 mm).

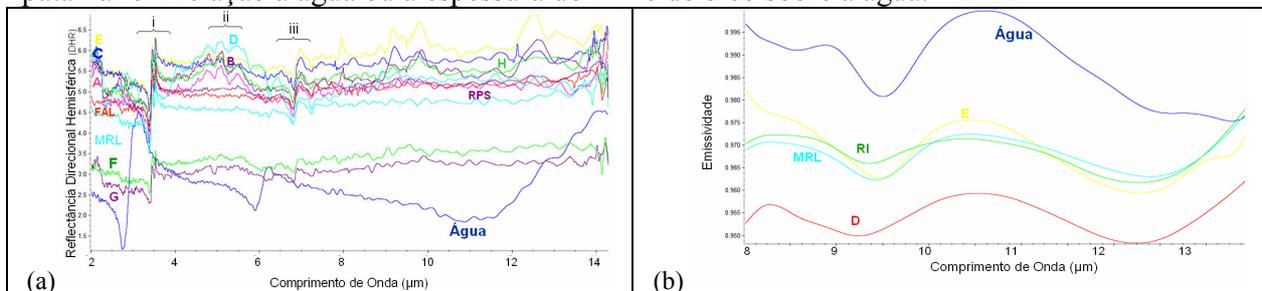
(ii) *Variações na Emissividade do Óleo Emulsificado.* Os resultados indicam que as feições diagnósticas de HCs são camufladas, uma vez que o comportamento da curva passa a se assimilar ao comportamento da água. Estes resultados sugerem que, para a janela atmosférica de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , a detecção de óleo emulsificado sobre a água com base na emissividade é dificultada não só pela camuflagem das feições espectrais diagnósticas, mas pela aproximação do valor de emissividade do filme de óleo sobre água da emissividade da água pura.

**3.2.3. Variações na Emissividade a depender do tipo de Óleo.** Com base nos espectros de emissividade calculados a partir das medidas de DHR em laboratório, pode-se efetuar a análise por CPs, tal como procedido para o VNIR-SWIR:

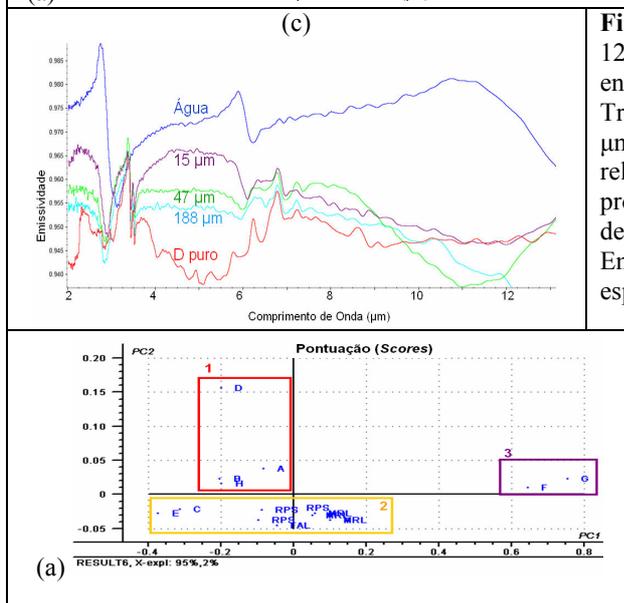
(i) *óleo puro.* A análise das CPs das curvas de emissividade (2,5 - 14  $\mu\text{m}$ ) possibilitou a separação qualitativa dos HCs em (1) óleos leves e menos viscosos, (2) óleos pesados e mais viscosos (**Fig. 6a**). Além disso, os óleos F e G apresentam alta viscosidade em temperatura ambiente e mostraram “endurecimento” quando expostos ao ambiente. Posto isso, os espectros de emissividade para estes óleos (3) se mostram com padrão distinto dos demais. A região de maior importância para separação das amostras segundo o grau API situa-se entre 3-3,5  $\mu\text{m}$  e entre 4-6  $\mu\text{m}$ , ou seja, regiões nas quais são observadas as feições espectrais diagnósticas dos óleos. Já para a separação dos tipos de óleo pela quantidade de aromáticos, a região mais importante situa-se entre 3,3-3,5  $\mu\text{m}$  e acima de 8  $\mu\text{m}$ , onde são observadas as feições diagnósticas dos aromáticos.

(ii) *Espectros de óleo puro re-amostrados para o sensor HSS e ASTER.* Do mesmo modo que procedido para o VNIR-SWIR, os espectros do TIR foram re-amostrados para as 13 bandas termais do sensor HSS, entre 3,0-12,7  $\mu\text{m}$  (**Fig. 6b**). A partir dessas 13 bandas, assim como para o espectro completo, foi possível separar (1) óleos leves e menos viscosos, (2) óleos dos pesados e mais viscosos. As amostras G e F, dado a alta viscosidade em temperatura ambiente, mostram padrão distinto dos demais óleos (3). Quando os espectros de emissividade são re-amostrados para o sensor ASTER, os diferentes óleos estudados não podem ser separados qualitativamente

com a ACP, seja com contínuo removido ou não. Este resultado já era previsto, pois na janela atmosférica (8 a 14  $\mu\text{m}$ ), intervalo no qual se inserem as bandas do sensor ASTER, a emissividade dos óleos não apresenta feições espectrais diagnósticas, apenas variação de seu patamar em relação à água ou à espessura do filme de óleo sobre a água.



**Figura 5.** (a) Reflectância Direcional Hemisférica (DHR) de 12 amostras de óleo e de 1 amostra de água do mar, medidas entre 2 e 14  $\mu\text{m}$  (os gráficos estão todos na mesma escala). Três feições espectrais são marcantes: (i) um mínimo em 3,3  $\mu\text{m}$  e dois picos próximos de 3,4 e 3,5  $\mu\text{m}$ , (ii) 3,9 e 6,3  $\mu\text{m}$  relacionadas a quantidade de saturados (iii) e um mínimo próximo de 6,8  $\mu\text{m}$ . (b) Espectros de emissividade derivados de medida em campo para o intervalo de 8 a 14  $\mu\text{m}$ . (c) Emissividade do óleo D (API 47) sobre água em diferentes espessuras derivada das medidas de DHR em laboratório



**Figura 6.** (a) Gráfico de *scores* da CP2 vs CP1 dos espectros de emissividade. Notar que o modelo permite segregação dos óleos segundo grau API e viscosidade (1, 2 e 3). (b) Gráfico de *Scores* da CP2 vs CP1 para o modelo gerado com espectros re-amostrados para o sensor HSS.

#### 4. Discussões e Conclusão

Como já destacado por Buettner & Kern (1965) e Salisbury *et al.* (1993), o óleo puro ou sobre água possui emissividade menor que a da água. Neste trabalho, ficou demonstrado também que a emissividade do óleo sobre a água do mar, o óleo emulsificado ou óleo com água e espuma, em quaisquer quantidades, são menores que a emissividade da água pura. Os resultados de laboratório indicaram diferenças nos espectro de emissividade de acordo com a quantidade relativa de HCs (i.e. saturados, aromáticos) nas amostras de petróleo. Estas diferenças são particularmente interessantes na janela atmosférica terrestre de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , a despeito de relatos prévios (e.g., Fingas *et al.* 1998) de que este intervalo é “marginalmente útil”.

As ferramentas quimiométricas para estudos de HCs e derivados (i.e. Hidajat e Chong 2000, Aske *et al.* 2001) são tradicionalmente baseadas em espectros de transmitância ou absorvância para o intervalo do NIR-SWIR. Neste estudo, de modo pioneiro, espectros de reflectância foram testados para caracterização quimiométrica dos óleos. Além disso, também pela primeira vez, testou-se a separação dos óleos brutos com base em espectros de emissividade. Os testes

incluíram ainda a re-amostragem dos espectros do VNIR+SWIR ou TIR para sensores remotos visando à avaliação do potencial da aplicação de espectroscopia e quimiometria nesse tipo de dados. Os resultados foram bastante positivos, pois permitiram a separação qualitativa dos óleos (i.e. API e viscosidade), mesmo quando o óleo está sobre a água do mar e/ou re-amostrado para a maioria dos sensores testados. Assim, os resultados sugerem o grande potencial da ACP para caracterização remota de óleos puros ou sobre a água, com base nos espectros de reflectância ou emissividade.

A caracterização espectral das amostras de HCs no intervalo do VNIR-SWIR possibilitou a caracterização dos espectros de HCs puros, sobre água ou emulsificados com água do mar para os intervalos do VNIR-SWIR e TIR. Para o intervalo do VNIR-SWIR, com auxílio da ACP, os espectros re-amostrados para sensores atualmente em operação permitem a caracterização qualitativa dos HCs com base no grau API e viscosidade e, subordinadamente, com base na porcentagem de asfaltenos e de HCs saturados. Para o intervalo do termal observou-se que os óleos podem também ser separados qualitativamente quando os espectros são re-amostrados para a resolução espectral do sensor HSS, mas não quando re-amostrados para o sensor ASTER. Deste modo, esta pesquisa demonstrou que petróleos podem ser qualitativamente separados por espectroscopia tanto com base no intervalo do VNIR-SWIR como no TIR. Estes resultados sugerem o grande potencial da espectroscopia associada ao sensoriamento remoto ótico para exploração petrolífera e detecção de vazamentos no mar.

## 5. Referências

- Abrams, M., Hook S. *ASTER User Handbook*. Version 2. Jet Propulsion Laboratory. 135 p., 2002.
- Aske, N., Kallevik, H. e., Sjöblom J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* (15):1304-1312., 2001.
- Buettner, J. e Kern, C.D. The determination of Infrared Emissivities of terrestrial surfaces, *J. Geophys. Res.*, **70**:1329-1337, 1965
- Byfield, V. e Boxall, S.R. Thickness Estimates and Classification of Surface Oil Using Passive Sensing at Visible and Near Infrared Wavelengths. *IEEE*, 1475-14777, 1999.
- Cloutis, E. A. Spectra Reflectance Properties of Hydrocarbons: Remote Sensing Implications. *Science*, **245**: 165-168, 1989
- Davis, J. Analysis of Multivariate Data *In Statistics and Data Analysis in Geology*. 3<sup>o</sup> Ed. John Wiley EUA, pp.: 461-600, 2002.
- Fingas, M.F., Brown, C.E., Mullin, J.V. A comparison of the Utility of Airborne Oil Spill Remote Sensors and Satellite Sensors. *In Fifth Conference on Remote Sensing for Marine and Coastal Environments*. Environmental Research Institute of Michigan, Ann Arbor, MI. pp.: 171-178, 1998.
- Hidajat, K. e Chong, S.M. Quality Characterisation of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. *J. Near Infrared Spectrosc.* **8**: 53-59, 2000.
- Hook, S. & Kahle, A.B. The micro Fourier transform interferometer ( $\mu$ FTIR) - A new field spectrometer for acquisition of infrared data of natural surfaces. *Rem Sens Environ*, **56** (3): 172-181, 1996.
- Luz, B.R. *Propriedades Espectrais das Plantas no Infravermelho Termal (2,5-14  $\mu$ m): da Química ao Dossel*, Tese de Doutorado, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 178 p, 2005.
- Nicodemus, E. Directional Reflectance and Emissivity of an Opaque Surface. *Applied Optics*, **4**(7): 747-773, 1965.
- Otremba, Z. & Piskozub, J. Modeling the bidirectional reflectance distribution function (BRDF) of seawater polluted by an oil film. *Optics Express*, **12** (8): 1671 - 1676, 2004.
- Pearlman, J., Segal, C, Liao, L., Carman, S., Folkman, M., Browne, B., Ungar, S. 2000. Development and Operations of the EO-1 Hyperion Imaging Spectrometer. 11p. Disponível em : <http://eo1.gsfc.nasa.gov/miscPages/TechForumOther/Hyperion%20SPE%20Publication.pdf>. Acessado em dez/2007.
- Salisbury J.W., D'Aria M. e Sabins Jr. F.F. Thermal Infrared R. Sensing of crude oil slicks. *Rem. Sens. Environ*. **45**:225-231, 1993.
- Salvaggio C. & Miller C.J. Methodologies and Protocols for the collection of microwave and Longwave Infrared Emissivity Spectra Using a Portable Field Spectrometer. S.S. Shen e M. Descour (Eds). Algorithms for Multispectral, Hyperspectral and ultraspectral imagery VII. *In Proceedings of SPIE*, **4381**: 539-548, 2001.
- Silverstein R.M. & Webster F.X. Infrared Spectroscopy *In Spectrometric Identification of Organic Compounds*. NY, Ed. Wiley. pp.: 70-105, 1998.
- Souza Filho, C.R. Sensores Hiperespectrais a Bordo do SIVAM. *INFOGEO*, edição 34. p. 32-34, 2004.
- Winkelmann, K.H. *On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil*. Tese de doutorado. Universidade de Cottbus - Alemanha, 236 p, 2005.