

Número: 426/2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



UNICAMP

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

**TALITA LAMMOGLIA**

**SENSORIAMENTO REMOTO ÓTICO & EXPLORAÇÃO PETROLÍFERA  
ONSHORE E OFFSHORE**

Tese apresentada ao Instituto de Geociências como  
parte dos requisitos para obtenção do título Doutor em  
Ciências na área de Geologia e Recursos Naturais

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

Novembro – 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO  
Sistema de Bibliotecas da UNICAMP /  
Diretoria de Tratamento da Informação

Bibliotecário: Helena Joana Flipsen – CRB-8ª / 5283

L189s

Lammoglia, Talita.  
Sensoriamento remoto ótico & exploração petrolífera  
onshore e offshore / Talita Lammoglia. -- Campinas, SP :  
[s.n.], 2010.

Orientador: Carlos Roberto de Souza Filho.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Geociências.

1. Petróleo. 2. Espectroscopia de infravermelho.  
3. Sensoriamento remoto. I. Souza Filho, Carlos Roberto  
de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Geociências. III. Título.

Título e subtítulo em inglês: Remote sensing & offshore and onshore  
Petroleum exploration.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Petroleum; Infrared spectrometry;  
Remote sensing.

Área de Concentração: Geologia e Recursos Naturais.

Titulação: Doutor em Ciências.

Banca examinadora: Emilson Pereira, Elisabete Caria Moraes, Fernando  
Pellon de Miranda, Wilson José de Oliveira, Jurandir Zullo Junior.

Data da Defesa: 26-11-2010

Programa de Pós-Graduação em Geociências.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA  
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTORA: Talita Lammoglia

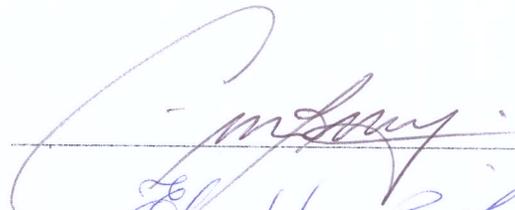
"Sensoriamento Remoto Ótico & Exploração Petrolífera On-Shore e Off-Shore."

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho

Aprovada em: 26 / 11 / 2010

**EXAMINADORES:**

Prof. Dr. Emilson Pereira Leite

 - Presidente

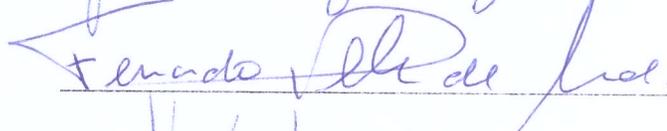
Profa. Dra. Elisabete Caria Moraes



Prof. Dr. Jurandir Zullo Junior



Dr. Fernando Pellon de Miranda



Dr. Wilson José de Oliveira



Campinas, 26 de novembro de 2010.

Dedico este trabalho aos meus pais: Marta Negri Lammoglia e  
Álvaro Lammoglia (em memória)

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos que de algum modo contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho. Em especial agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho pela orientação, apoio e incentivo à pesquisa de qualidade. Agradeço ao Departamento de Geologia e Recursos Naturais, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas pela infra-estrutura e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro. Agradeço à Dra. Beatriz Ribeiro da Luz e ao Dr. James Crowley do Serviço Geológico Americano (USGS) pela oportunidade, auxílio nos laboratórios do USGS e medidas espectrais, além das discussões e valiosas sugestões. Ao Dr. Wilson José Oliveira e ao Prof. Dr. Euclides Bonet pelas amostras de petróleo, sem as quais este trabalho não seria possível. Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), na pessoa da Dra. Elisabete Caria Moraes, pelo acesso ao Laboratório de Espectrorradiometria para realização de medidas adicionais às realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Reflectância da UNICAMP. Ao Dr. Gary Raines do USGS pelo auxílio e sugestões na modelagem espacial. Ao Dr. Raimundo Almeida Filho e ao Dr. Fernando Pellon Miranda pelo apoio e cessão dos dados de gasometria da Bacia do Tucano Norte. Ao Prof. Dr. Jarbas J.R. Rohwedder pelo auxílio com a quimiometria, discussões e sugestões. Ao Dr. Simon Hook pelos esclarecimentos sobre o ASTER e espectroscopia no infravermelho termal. Ao Dr. Thomas Cudahy pela revisão do trabalho submetido ao ISPRS/2008. Aos colegas de trabalho da Petrobras, em especial ao meu gerente Vladimir D. Belenzani e a Fábio Fogaça pelo apoio e por organizarem minha escala de modo a coincidir minhas folgas de campo com as atividades do doutorado. Aos técnicos e pesquisadores dos laboratórios da UNICAMP: Dailto, Lúcia e Margarete pela prestatividade. A secretária da pós-graduação Valdirene Pinotti pelo apoio e organização. Ao Dr. Emilson Leite pelas discussões e ajuda com modelagem e validação de resultados. À Lucíola Magalhães, Juliano Senna, Sebastião Milton e Aluísio Cotta pelas preciosas e despretensiosas discussões. Aos amigos da turma 2001/UNICAMP: André H., Beatriz, Carla, Daniele, Edgar (em memória), Fernando, Luiz Gustavo, Miguel, Paulo Moretti, Rafael, Vanessa e Victor pela convivência e inúmeras risadas.

## CURRÍCULO RESUMIDO



Talita Lammoglia,

nascida em 18/12/1982 é original de Salto-SP e graduou-se em Geologia pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em Julho/2006. Entre ago e dez/2005 participou de intercambio internacional com o instituto de geologia da universidade de Missouri/Columbia (EUA). Entre ago/2006 e jul/2007 atuou profissionalmente na área de exploração mineral (Yamana Gold Inc) e modelagem de reservatórios petrolíferos (Schlumberger Serviços de Petróleo). Recebeu por duas vezes o Prêmio Nacional de Tecnologia em Exploração Petrolífera da Petrobras (2006-graduação/2008-mestrado); Prêmio de Melhor Trabalho de Iniciação Científica do XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Florianópolis (2007) e a distinção pelo melhor desempenho mundial no curso *Reservoir Characterization* oferecido pela Schlumberger Oilfield Services (Houston/EUA/2007) e melhor desempenho no curso de formação para geólogos/Petrobras (Rio de Janeiro/2009). Atualmente é funcionária da Petróleo Brasileiro SA - Petrobras atuando na área de exploração petrolífera. Sua pesquisa busca avanços na aplicação de dados de sensoriamento remoto ótico à exploração petrolífera e monitoramento ambiental *onshore* e *offshore*.

## Publicações Resultantes do Doutorado

### Artigos Publicados

1. Lammoglia, T., Souza Filho C.R., Almeida-Filho R. 2007. Caracterização Espectral de Efeitos de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Serra do Tonã, Bacia do Tucano Norte (BA) Através de Dados ASTER e Espectroscopia de Reflectância. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, p. 798-811, 2007.
2. Souza Filho, C.R., Augusto, V.A., Oliveira, W.J., Lammoglia, T. 2008. Detecção de Exsudações de Hidrocarbonetos por Geobotânica e Sensoriamento Remoto Multi-Temporal: Estudo de Caso no Remanso do Fogo (MG). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, p. 1-14, 2008.

### Artigos Submetidos

1. Lammoglia T. & Souza Filho C. R. Qualitative Characterization of Oils Yielded from Brazilian Offshore Basins Based on NIR-SWIR-TIR Spectroscopy: Potential Applications to Remote Measurements. Submetido à revista internacional
2. Oliveira, J.K., Lammoglia, T., Souza Filho C.R. Lógica Fuzzy e Redes Neurais Supervisionadas Aplicadas ao Reconhecimento de Litofácies, Submetido à revista nacional.
6. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. Mapeamento e Caracterização do grau API de Exsudações de Hidrocarbonetos *Offshore* com base em Métodos de Sensoriamento Remoto. Submetido à revista internacional
7. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. Uso Integrado de Dados de Reflectância, Emissividade & Geometria de Imageamento do Sensor ASTER para Segmentação e Avaliação da Expressão Superficial de Manchas de Hidrocarbonetos *Offshore*. Submetido à revista nacional.
8. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. Processamento Espectro-Espacial de Dados de Sensoriamento Remoto (VNIR-SWIR-TIR) por Spectral Mixing Analysis e Redes Neurais para Caracterização de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Bacia do Tucano Norte (BA). Submetido à revista internacional.
9. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. Mapeamento da Prospectividade Petrolífera na Bacia do Tucano Norte: Uma Análise de Padrões Espectro-Espaciais em Dados de Sensoriamento Remoto Orbital e sua Associação Espacial com Feições Geológicas. Submetido a revista internacional.
10. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. Estado da Arte: Uso de Sensoriamento Remoto para Exploração Petrolífera e Monitoramento Ambiental. Submetido à revista nacional.

### Participações e Trabalhos publicados em Anais congressos

1. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2010. Offshore Hydrocarbon Seepage Characterization Through Spectroscopy, Multivariate Statistics and Optical remote Sensing. *In: IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS/IEEE)*, Oahu, Hawaii, 5033.
2. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2010. Aplicação de dados ASTER no mapeamento e caracterização do grau API de exsudações de petróleo. 45º Congresso Brasileiro de Geociências, Belém-PA. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Geologia.
3. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. Caracterização espectral de petróleos de bacias produtoras brasileiras. *In: XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2009, Natal - RN. Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. São Jose dos Campos: INPE, 2009. v. 1. p. 3235-3242.
4. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2009. Detecção e Classificação de Exsudações de Hidrocarbonetos *Offshore* Por Espectroscopia e Sensoriamento remoto. *In: XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento*

Remoto - SBSR, 2009, Natal - Rio Grande do Norte. *Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*. São Jose dos Campos: INPE, v. 1. p. 3243-3251.

5. Lammoglia T., Souza Filho C.R., Almeida-Filho R. 2008. Characterization of Hydrocarbon Microseepages in the Tucano Basin, (BRAZIL) Through Hyperspectral Classification and Neural Network Analysis Of Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) Data. In: International Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Beijing-China.

6. Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2008. Remote Detection of Hydrocarbon Microseepage through Spectral Mixing Analysis, Neural Network, Fuzzy Logic and Logistic Regression. In: VII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos, Mar Del Plata. Anais VII Congreso de Exploración y Desarrollo de Hidrocarburos,

7. Lammoglia T., Souza Filho C.R., Almeida-Filho R. 2008. Detecção de Microexsudações de Hidrocarbonetos na bacia do Tucano Norte (BA) por Sensoriamento Remoto Orbital e Modelagem Espacial. In: 44º Congresso Brasileiro de Geologia – Curitiba/PR. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Geologia,

8. Oliveira J.K., Lammoglia T., Souza Filho C.R. 2008. Lithofacies Recognition Based on Fuzzy Logic and Neural Networks. In: 44º Congresso Brasileiro de Geologia, Curitiba/PR. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Geologia,

9. Lammoglia T., Souza Filho C.R., Almeida-Filho R. 2007. Caracterização de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Bacia do Tucano Norte (BA) por Geoestatística, Classificação Hiperespectral e Redes Neurais. In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2007, Florianópolis – SC, Brasil. Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, São Jose dos Campos: INPE, v. 1. p. 2039-2046.

## **Trabalhos Submetidos a Simpósios e Conferências**

1. Lammoglia, T. & Souza Filho C.R. Determinação do Tempo de Exposição e Condição de Emulsificação óleo-água na Superfície do Oceano por Meio de Dados Remotos. Submetido ao XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – Curitiba/PR, 2011.

2. Lammoglia, T. & Souza Filho C.R. Offshore Hydrocarbon Seepage Mapping Through Hyperspectral and Multispectral Data: A Possible Means for Remotely Estimating the Timing of Oil Exposition Over Water. Submetido ao IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, Sendai/Japão, 2011.

3. Lammoglia, T. & Souza Filho C.R. Offshore Hydrocarbon Seepage Mapping through Hyperspectral and Multispectral Data: A Possible Means for Remotely Estimating Oil API Gravity and Timing of Oil Exposition Over Water. Submetido ao AAPG International Conference & Exhibition, Milão/Itália, 2011.

4. Souza Filho C.R. & Lammoglia, T. Mapping Oil Prospectivity in the Northern Tucano Basin (Brazil): An Analysis of the Spectral-Spatial Patterns in Orbital Remote Sensing Data and their Spatial Association with Geologic Features" Submetido ao AAPG International Conference & Exhibition, Milão/Itália, 2011.

## **Prêmios**

Prêmio Petrobras de Tecnologia 2008 – Categoria Exploração – Nível Mestrado.

## **Siglas e Abreviaturas**

**ACORN** – Atmospheric correction Now

**APC** – Principal Component Analysis (Análise de Componentes Principais)

**ASD** - Analytical Spectra Devices

**ASTER** - *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer*

**ATR** – Attenuated Total Reflectance (Reflectância Total Atenuada)

**DHR** – Directional Hemispherical Reflectance (Reflectância Direcional hemisférica)

**EEM** – Espectro Eletromagnético

**IGE** – Instituto de Geociências

**HCS** – hidrocarbonetos

**LFS** – Laser fluorosensor

**LSU** - Linear Spectral Unmixing

**Ma** – Milhões de Anos

**MFEV** – Weighted Fuzzy Expected Value

**MQP** - Mínimos Quadrados Parciais

**MTMF** - Mixture Tuned Matched Filtering

**PLS** – Partial Least Square

**PNN** - Probabilistic Neural Network

**RBFLN** - Radial Basis Functional Link Network

**RMSEC** – Root Mean Square Error of calibration

**RMSEP** - Root Mean Square Error of prediction

**RN** – Redes Neurais

**SAM** - Spectral Angle Mapper

**SMA** – Spectral Mixing Analysis

**SARA** - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

**SR** – Sensoriamento Remoto

**SWIR** – Short Wave Infrared (Infravermelho de Ondas Curtas)

**SEBASS** – Spatially Enhanced Broadband Array Spectrograph System

**TIR** – Thermal Infrared (Infravermelho Termal)

**UNICAMP** – Universidade de Campinas

**VNIR** – Visible and Short Wave (Visível e Infravermelho Próximo)

## **Apresentação**

Considerando as opções de apresentação de teses indicadas pelo programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Estadual de Campinas, optou-se pelo formato de artigos. Assim, inicialmente, todo conteúdo da pesquisa é resumido na forma de uma introdução geral. Os detalhes de cada assunto são apresentados, na sequência, em textos no formato de artigos. Esses textos anexos são apresentados na sequência em que são discutidos na introdução geral, visando facilitar a leitura e compreensão do trabalho. O formato da introdução geral (i.e. citações, organização, referências bibliográficas) segue orientação do programa de pós-graduação; em contrapartida, os textos anexos seguem os formatos das revistas a que foram ou serão submetidos. De modo a não repetir os assuntos, alguns trabalhos listados como publicações resultantes da pesquisa, tal como os apresentados em congressos, não estão inclusos como anexos. Para acessá-los, basta buscar os anais dos congressos ou revistas discriminadas. Em acordo com a orientação do programa de pós-graduação, publicações em que não figuro como primeira autora não são apresentadas como anexos.

*Introdução:* Sensoriamento Remoto Ótico & Exploração Petrolífera *Onshore* e *Offshore*

*Capítulo 1:* Estado da Arte: Uso de Sensoriamento Remoto para Exploração Petrolífera e Monitoramento Ambiental.

*Capítulo 2:* Qualitative Characterization of Oils Yielded from Brazilian Offshore Basins Based on NIR-SWIR-TIR Spectroscopy: Potential Applications to Remote Measurements.

*Capítulo 3:* Determinação Remota do grau API e composição SARA de Petróleos Exsudados em Bacias Oceânicas.

*Capítulo 4:* Determinação do Tempo de Exposição e Condição de Emulsificação óleo-água na Superfície do Oceano por Meio de Dados Remotos.

*Capítulo 5:* Mapeamento e Caracterização do grau API de Exsudações de Hidrocarbonetos *Off-shore* com base em Métodos de Sensoriamento Remoto.

*Capítulo 6:* Uso Integrado de Dados de Reflectância, Emissividade & Geometria de Imageamento do Sensor ASTER para Segmentação e Avaliação da Expressão Superficial de Manchas de Hidrocarbonetos *Offshore*.

*Capítulo 7:* Processamento Espectro-Espacial de Dados de Sensoriamento Remoto (VNIR-SWIR-TIR) por Spectral Mixing Analysis e Redes Neurais para Caracterização de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Bacia do Tucano Norte (BA).

*Capítulo 8:* Mapeamento da Prospectividade Petrolífera na Bacia do Tucano Norte: Uma Análise de Padrões Espectro-Espaciais em Dados de Sensoriamento Remoto Orbital e sua Associação Espacial com Feições Geológicas.



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Pós-Graduação em Geociências**

**Área de Geologia e Recursos Naturais**

## **Sensoriamento Remoto Ótico & Exploração Petrolífera *Onshore* e *Offshore***

### **RESUMO**

#### **Tese de Doutorado**

Talita Lammoglia

O petróleo é constituído basicamente por uma mistura de componentes químicos orgânicos (hidrocarbonetos) e pode ser classificado segundo a escala de grau API, viscosidade ou quantidade relativa de seus componentes SARA (i.e. saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Escapes naturais de hidrocarbonetos para a superfície são denominados de exsudações, que compreendem o objeto principal de estudo desta pesquisa. A investigação remota desses fenômenos foi aqui abordada com base na caracterização espectral de petróleos, bem como por estudos de caso em bacias sedimentares *offshore* (Campos e Campeche) e *onshore* (Tucano Norte). Considerando uma oleoteca de 17 amostras de óleo constituída para essa pesquisa, foram efetuadas medidas espectrais de reflectância para o VNIR e SWIR (visível, infravermelho próximo e de ondas curtas), bem como de reflectância total atenuada (ATR), reflectância direcional hemisférica (DHR) e emissividade para o TIR (infravermelho termal). Esses dados foram processados por técnicas quimiométricas. Diversas feições espectrais diagnósticas do petróleo no intervalo do VNIR-SWIR foram discriminadas, permitindo a caracterização espectral dos óleos puros sobre a água ou em emulsão com a água do mar. Ademais, diferentes petróleos (leves e pesados) e sua composição SARA foram qualitativamente distinguidos com base nas suas feições espectrais, mesmo em situações de filme de óleo sobre água. Muitas feições diagnósticas de HCs foram acentuadas em espectros obtidos em emulsões óleo-água, o que pode facilitar o mapeamento de exsudações. A análise quimiométrica desses espectros indicou ser possível a estimativa do tempo de exposição e emulsificação óleo-água na superfície do mar. Os resultados das análises quimiométricas obtidos com espectros do VNIR-SWIR foram também positivos para espectros reamostrados para a resolução espectral dos sensores hiperespectrais (ProspectIR, Hyperion) ou multiespectrais (ASTER). No intervalo de 3 a 14  $\mu\text{m}$ , foram observadas feições diagnósticas dos óleos, principalmente entre 2-8  $\mu\text{m}$ . Entre 8-14  $\mu\text{m}$ , apenas um patamar constante de emissividade foi registrado, sempre inferior ao da água. A análise quimiométrica desses espectros no TIR indicou ser possível a separação dos petróleos de acordo com seu grau API, mesmo quando reamostrados para resolução espectral de sensores hiperespectrais termais (SEBASS). Os resultados de laboratório foram utilizados para caracterização de duas exsudações *offshore*, ambas registradas pelo sensor ASTER. De modo pioneiro, através dos métodos aqui propostos, foi possível a determinação do grau API, componentes SARA e o tempo de emulsão de exsudações por imagens de satélite. O processamento digital das imagens ASTER, através da aplicação das técnicas *spectral mixture analysis (SMA)* e redes neurais não supervisionadas, possibilitou a extração de outras informações relevantes, tais como a extensão da mancha de óleo, temperatura, emissividade, indicações de espessura do filme de óleo, além de previsões sobre a aparência de filmes de óleo no mar em relação ao restante da cena. No plano *onshore*, as exsudações de hidrocarbonetos da Bacia do Tucano Norte (BA) foram estudadas com base na análise estatística de dados geoquímicos regionais e no processamento digital de imagens do sensor ASTER. O modelo teórico de detecção de exsudações aqui estabelecido implica que anomalias gasosas devem coincidir com descoloração de solos e rochas, com marcadores geobotânicos e com a concentração de argilas e carbonatos. Considerando esse modelo, as técnicas de SMA, bem como diferentes sistemas de redes neurais, foram utilizados para mapear áreas mais favoráveis à ocorrência de exsudações. Os produtos da SMA para o VNIR-SWIR e TIR foram combinados e classificados por Lógica Fuzzy e Regressão Logística. Os resultados possibilitaram o mapeamento de locais onde as feições previstas no modelo teórico de detecção coincidem com as anomalias geoquímicas. A experiência em ambas as áreas de estudo nos ambientes *onshore* e *offshore* indicam o potencial de modelos quimiométricos, dados ASTER e metodologias de análise e integração espectro-espacial para a exploração de hidrocarbonetos e monitoramento ambiental.

**Palavras-Chave:** petróleo, espectroscopia, sensoriamento remoto.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
Pós-Graduação em Geociências  
Área de Geologia e Recursos Naturais

**Remote Sensing & Offshore and Onshore Petroleum Exploration**

**ABSTRACT**

**PhD Thesis**

Talita Lammoglia

Crude oils are a mixture of organic components (hydrocarbons - HCs) which can be classified based on their API gravity or their SARA components (i.e. saturated, aromatics, resins, and asphaltenes). Natural hydrocarbon escapes, known as seepages, are the focus of this research. They were investigated based on laboratory crude oil spectral characterization and considering study cases of seepages recorded on offshore (Campos and Campeche) and onshore (North Tucano) sedimentary basins. Seventeen oil samples with distinct chemical attributes were measured for spectral reflectance (VNIR-SWIR), Attenuated Total Reflectance (ATR), Directional Hemispherical Reflectance (DHR), and emissivity (TIR). These spectra were processed by chemometric techniques. Crude oil, oil water emulsion and oil films over water were characterized through their diagnostic features in the VNIR-SWIR spectral range. In addition, different oil types (i.e. with different API gravity) and their SARA components were qualitatively distinguished based on these features, including scenarios with oil on water. Several HC diagnostic spectral features were highlighted in stable oil-water emulsions, providing extra evidence for offshore seepage mapping. Chemometric analysis of oil-water emulsion spectra indicates that it is possible to estimate the time of weathering and emulsion of oil over water. Overall VNIR-SWIR chemometric results are also efficient for oil measurements simulated at the spectral resolution of hyperspectral (ProspectTIR and Hyperion) and multispectral (ASTER) sensors. Within TIR wavelengths (3-14  $\mu\text{m}$ ), typical HC spectral features were also resolved between 2-8  $\mu\text{m}$ ; Between the 8-14  $\mu\text{m}$  range, oil emissivity spectra are essentially flat, but always lower than water. Chemometric analysis of TIR spectra shows that oil types can be qualitatively (i.e. API) discriminated, including both full-resolution spectra and spectra resampled to hyperspectral thermal sensors (SEBASS). The spectral libraries here built for a number of oils at diverse status were used to characterize two offshore seepages, both recorded by the ASTER sensor. Using the methodology presented in this research, it was possible, for the first time, to estimate the API gravity, SARA components and seepage exposition to the ocean surface environment using orbital remote sensing data. By means of spectral mixture analysis and unsupervised neural network algorithms, relevant additional information was extracted from ASTER data, including seepage extension, temperature, emissivity and oil thickness. The appearance of oil films as relatively lighter or darker patches on ASTER imagery was predicted by yielding radiance data through the mean square slope of ocean waves. On onshore settings, microseepages at the Tucano Norte basin were evaluated using geostatistical analysis of regional hydrocarbon geochemical data yielded from soil samples and digital processing of ASTER data. A theoretical detection model was devised in which gas anomalies indicated by hydrocarbon geochemistry should spatially match a number of surface expressions such as the presence of bleached soil and rocks, geobotanical markers and concentration of specific clays and carbonates. Based on this detection model, VNIR-SWIR and TIR ASTER data were processed through spectral mixing analysis and neural network systems. These results were also combined by Fuzzy logic and Logistic Regression in order to locate sites more favorable to host hydrocarbon seeps. The outcomes showed that several sites where the features predicted in the detection model concurred with geochemical anomalies were mapped. This research demonstrated the outstanding potential of spectroscopy, chemometric analysis, ASTER data and methodologies of spectra-spatial analysis and integration for exploration of hydrocarbons and environmental monitoring.

**Key-Words:** petroleum, spectroscopy, remote sensing.

# Sensoriamento Remoto Ótico & Exploração Petrolífera *Onshore* e *Offshore*

## 1. Introdução e Justificativa

A sociedade moderna tem suas atividades fortemente dependentes das matrizes energéticas, com ênfase para o petróleo e seus derivados. Para suprir essa demanda, o Brasil está investindo cada vez mais na exploração de petróleo, particularmente em águas profundas. Em paralelo, a necessidade de sustentabilidade ambiental requer monitoramento constante e detecção precoce de vazamentos de hidrocarbonetos, tanto em terra como no mar. Neste contexto, as técnicas de sensoriamento remoto, particularmente as orbitais, permitem avaliação e monitoramento constante de todo o globo terrestre, funcionando como ferramenta adicional para exploração de recursos petrolíferos e monitoramento ambiental.

O petróleo é constituído basicamente por uma mistura de componentes químicos orgânicos (hidrocarbonetos - HCs) e pode ser classificado com base no grau API, viscosidade, teor de enxofre ou quantidade relativa dos componentes químicos (i.e. SARA - saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) (Hunt 1979, Thomas 2001). Os sistemas petrolíferos em sub-superfície não são completamente selados e permitem o escape de hidrocarbonetos tanto em terra (*onshore*) como no mar (*offshore*), os quais são denominados exsudações. Apesar de não permitirem inferências econômicas, as exsudações são indicadoras da presença de geração e de processos migratórios de HCs em sub-superfície. Na exploração petrolífera, a aquisição e processamento de dados sísmicos, atividades de perfuração e perfilagem são expressivamente mais custosos e demorados do que as avaliações por sensoriamento remoto de exsudações, justificando, assim, qualquer informação proveniente desse tipo de dado.

Quando uma exsudação de hidrocarbonetos líquidos ocorre no mar, o óleo sobre a água passa por alguns processos, tais como espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação, oxidação fotoquímica, biodegradação e até sedimentação (CEDRE 2004). Em terra, exsudações provocam diversas alterações resultantes da interação dos HCs com a coluna estratigráfica, tais como alterações microbiológicas, mineralógicas, bioquímicas, geobotânicas e geomorfológicas. Estas alterações são observadas pelo fenômeno de *bleaching*, precipitação de carbonato, argilas e sulfetos,

estresse da vegetação, dentre outros processo (e.g., Donovan *et al.* 1979, Oliveira 1998, Schumacher 2002, Everett *et al.* 2003).

Os dados remotos, principalmente imagens orbitais, que possibilitam a visão sinóptica de áreas extensas, facilitam a detecção e monitoramento das exsudações no mar ou em terra. O uso de laser-fluorosensores e radares vêm proporcionando sucesso considerável no monitoramento de áreas *offshore*. Estes dados permitem a detecção e caracterização qualitativa do óleo sobre água, terra, gelo ou neve. No entanto, esse tipo de dado só é adquirido por sensores aeroportados (e.g. Samberg 2005). Os dados de radar são amplamente utilizados, pois permitem a detecção de exsudações em nível orbital e independente das condições de tempo e período do dia (e.g. Miranda *et al.* 2004). Os dados de radar, no entanto, não permitem caracterização qualitativa (i.e. química) do óleo e ainda não há algoritmos que permitam exclusão automática de falso-positivos. Considerando os sistemas apresentados acima, percebe-se que não há um sistema único, eficiente e acessível de mapeamento remoto e caracterização qualitativa de exsudações com imagens orbitais. Para preenchimento dessa lacuna e monitoramento do oceano, as agências no mundo têm optado pelo uso de sensores híbridos ou de aeronaves providas de diferentes sensores, que imageam concomitantemente uma mesma área (Brekke & Solberg 2005). Frente a essa dificuldade, os dados de sensores óticos, que ainda não são sistematicamente utilizados para esse fim, colocam-se como uma alternativa promissora, pois permitem a detecção e caracterização qualitativa de HCs em qualquer nível de aquisição e sem necessidade de integração com outros tipos de dados (*cf. detalhes no Capítulo 1*).

O emprego das técnicas de sensoriamento remoto (SR) é distinto para o caso de exsudações no mar ou em terra. Enquanto exsudações *offshore* podem ser caracterizadas diretamente, as exsudações *onshore* se mostram mais complexas. Sua detecção dificilmente é direta, de modo que, na maioria das vezes, baseia-se em evidências indiretas da presença de hidrocarbonetos no solo, tais como alterações mineralógicas e geobotânicas. No entanto, ambas as situações *onshore* e *offshore* são favorecidas com a expansão do uso de dados óticos de alta resolução espectral.

A aplicação de técnicas de SR na exploração petrolífera requer entendimento das propriedades e comportamento espectral do petróleo sobre a água ou no solo. A

caracterização espectrorradiométrica de petróleos é foco de diversas publicações (e.g. Salisbury *et al.* 1993, Aske *et al.* 2001, Hidajat & Chong 2000), porém nenhuma indica possibilidades de caracterização remota qualitativa do óleo. Além da caracterização remota de petróleos, outros aspectos não são consenso entre os pesquisadores, tais como a resposta espectral do óleo a depender da geometria de iluminação e imageamento, espessura mínima de óleo sobre água necessária para caracterizá-lo, comportamento espectral do óleo quando emulsificado com água, dentre outros.

Em que pese todos os esforços realizados até hoje para detecção de exsudações *offshore* por SR ótico, nenhuma abordagem fez uso integrado de feições espectrais dos HCs considerando, simultaneamente, comprimentos de onda do visível (VIS), infravermelho próximo (NIR), infravermelho de ondas curtas (SWIR) e infravermelho termal (TIR), bem como das propriedades óticas do óleo, sensíveis aos sensores de alta resolução espectral. Com o advento do sensor multiespectral ASTER (Abrams & Hook 2002) e outros sensores hiperespectrais disponíveis (i.e. SEBASS, ProspecTIR), o atual momento histórico do sensoriamento remoto potencializa avanços na detecção de exsudações.

Pesquisas recentes indicam o potencial desse tipo de dado na detecção de exsudações em terra, principalmente considerando as feições secundárias deflagradas pela interação dos HCs com a coluna estratigráfica (e.g. Van der Werff 2006, Noomen 2007). Dentre as pesquisas, entretanto, poucas exploram a potencialidade dos dados ASTER, particularmente no TIR, bem como a avaliação do potencial de metodologias espectro-espaciais e de modelagem espacial 2D para mapeá-las.

Considerando o panorama discutido acima, a presente pesquisa foi idealizada frente ao grande potencial dos dados de SR ótico e de novas metodologias de processamento digital de imagens que podem ser aplicadas para exploração petrolífera e monitoramento ambiental. A **Fig. 1** apresenta um resumo, na forma de fluxograma, das principais necessidades da literatura e demandas da indústria, bem como as soluções apresentadas neste trabalho. Em sua essência, a pesquisa busca contribuir para o melhor entendimento e validação da aplicabilidade do SR ótico na área do petróleo.

## 2. Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa de doutorado é a **caracterização de exsudações de hidrocarbonetos onshore e offshore por espectrorradiometria (VIS ao TIR), estatística multivariada, técnicas de processamento digital de imagens de satélite e modelagem espacial**. Em maior detalhe, os objetivos podem ser divididos em três enfoques: **(i) espectrorradiometria**: caracterização por espectroscopia (VNIR-SWIR-TIR) de amostras de óleo cru, sobre água do mar ou emulsificado com água do mar, em condições de laboratório; **(ii) detecção e caracterização de exsudações offshore**: estudo de dados de reflectância e emissividade de imagens ASTER, bem como caracterização remota da qualidade do óleo presente nas exsudações; **(iii) detecção e caracterização de exsudações onshore**: uso de dados de gasometria de solo, imagens ASTER e técnicas digitais de integração de dados para detecção de áreas mais favoráveis para ocorrência de exsudações.

## 3. Áreas de Estudo

Com foco na caracterização de exsudações *offshore*, foram selecionadas duas áreas de estudo (**Fig. 2**): **(i) Bacia de Campos (Brasil)**: esta bacia compreende a maior província petrolífera em operação no Brasil. Localiza-se na plataforma continental e talude da margem continental do sudeste brasileiro, entre a costa norte do RJ e ES. Sua evolução tectônica compreende fase *rift* e *drift* com origem relacionada ao rompimento da Gondwana iniciado ao redor de 200Ma; **(ii) Baía de Campeche (México)**: inserida no Golfo do México, próxima aos reservatórios de petróleo mais profícuos do México, incluindo o campo de Cantarell. A origem da bacia do Golfo do México está relacionada à separação da porção norte do continente Americano da África e América do Sul, durante o Triássico-Jurássico.

Em contrapeso, para caracterização de exsudações *onshore* foi selecionada a: **(i) Serra do Tonã (Brasil) (Fig. 2)** como área de estudo. Trata-se de um platô de extensão reduzida com expressão topográfica inserido na bacia do Tucano Norte (Bahia). Esta bacia representa um semigraben que pertence ao *rift* do Recôncavo-Tucano-Jatobá. Em particular na área de estudo, afloram majoritariamente litologias pertencentes à Formação Marizal e à Sequência do Tonã.

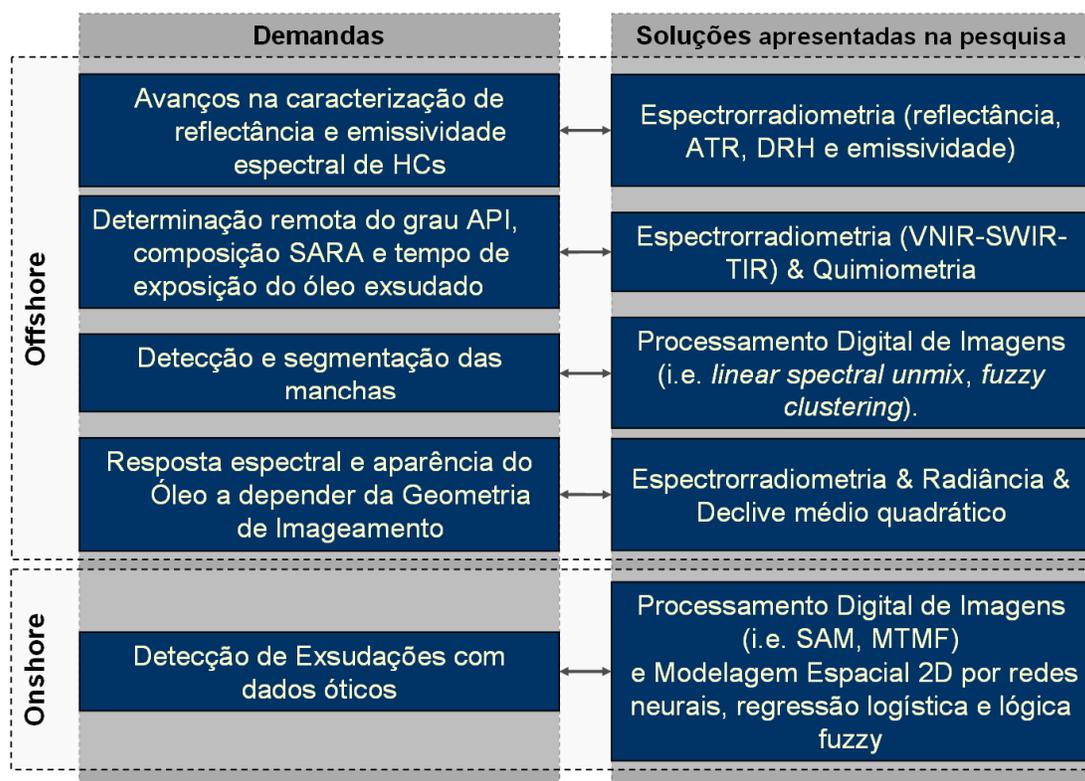


Fig. 1. Fluxograma correlacionando as lacunas de conhecimento e demandas com as soluções apresentadas nessa pesquisa.

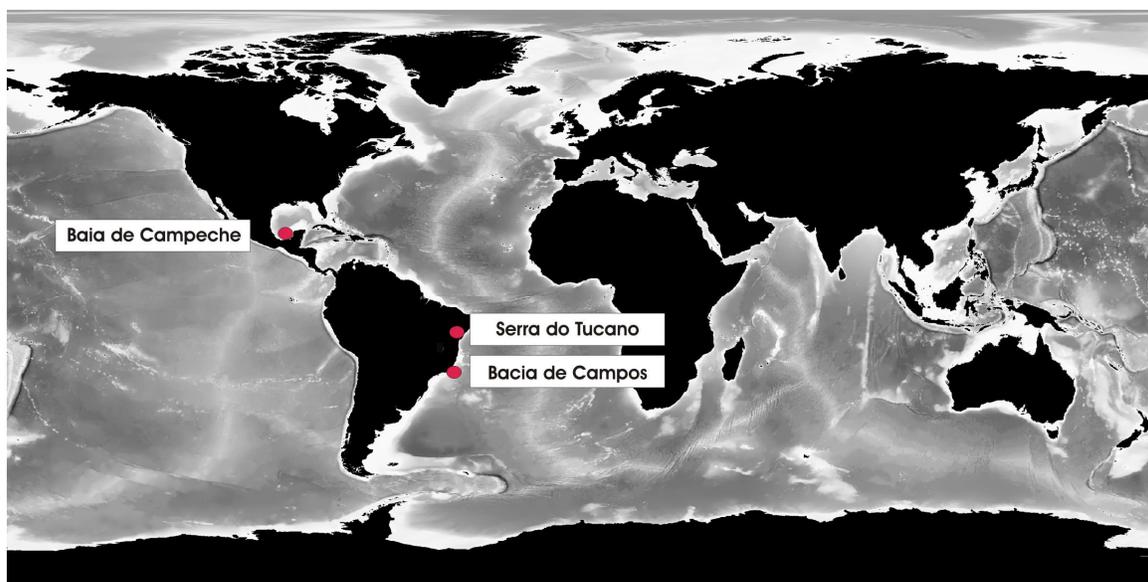


Fig. 2. Localização das áreas de estudo selecionadas para a pesquisa. Mapa base Batimetria GEBCO NASA (2002).

### 3. Materiais e Métodos

Para execução deste trabalho dispôs-se de: (i) 17 amostras de hidrocarbonetos líquidos de bacias produtoras brasileiras, as quais compõem a oleoteca do Instituto de Geociências (IGE) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); (ii) cenas ASTER/Terra com registro de exsudação *offshore* nas Bacias de Campos e do Golfo do México, bem como *onshore* nas Bacias do Tucano Norte e do São Francisco; (iii) resultados de análises geoquímicas e gasométricas de amostras coletadas nas Bacias do Tucano Norte e do São Francisco.

Para caracterização da reflectância espectral (VNIR-SWIR) de amostras de hidrocarboneto, optou-se pelo uso do espectrorradiômetro portátil *FieldSpec® Pro* da ASD (*Analytical Spectral Devices*). Para caracterização da transmitância das mesmas amostras, decidiu-se pelo uso das medidas de Reflexão Total Atenuada (ATR), as quais foram realizadas com auxílio de um espectrômetro/interferômetro FTIR, *Nicolet Nexus 670* (*Thermo Nicolet Corporation*). Para caracterização da reflectância no infravermelho termal foram necessárias medidas de Reflexão Direcional Hemisférica (DHR) através do uso de uma esfera integradora de ouro conectada ao espectrômetro/interferômetro Nicolet Nexus 670. As medidas DHR foram convertidas em emissividade segundo a lei de Kirchhoff (Nicodemus 1965). Para medidas de emissividade direta, optou-se pelo uso de um espectrômetro de campo, modelo 102F da *Design and Prototypes Ltd*.

Para avaliação dos espectros (VIS ao TIR) foi utilizada estatística multivariada (i.e análise de componentes principais (APC) e regressão por quadrados mínimos parciais (PLS)). Tais técnicas possibilitam a detecção de padrões dentre os dados espectrais e, por conseguinte, o estabelecimento de uma correlação entre a resposta dos espectros das amostras e um parâmetro de interesse (e.g., grau API). Essa relação pode ser utilizada para predições do parâmetro de interesse em amostras desconhecidas.

Para processamento digital das imagens orbitais, foram utilizadas diversas técnicas, dentre as quais se destacam as conhecidas como *spectral mixture analysis* (i.e. *Spectral Angle Mapper* (SAM), *Mixture Tuned Matched Filtering* (MTMF) e *Linear Spectral Unmixing* (LSU) (Green *et al.* 1988, Boardman & Kruse 1994)), *Fuzzy Clustering*, redes neurais supervisionadas (i.e. *Radial Basis Functional Link Network*

(RBFLN) e *Probabilistic Neural Network* (PNN) Looney & Yu 2000) e técnicas de integração de dados ou modelagem 2D (Regressão Logística, Redes Neurais e Lógica Fuzzy (Bonham-Carter 1994)).

#### 4. Resultados

##### **ESPECTROSCOPIA**

Como conclusão da avaliação das medidas de reflectância adquiridas para o VNIR e SWIR das 17 amostras de petróleo observou-se que: (i) os espectros de reflectância de diferentes hidrocarbonetos líquidos apresentam feições diagnósticas no NIR e SWIR (**Fig. 3**); no VIS observa-se apenas variações do patamar de reflectância com relação a água do mar e a depender da geometria da medida; (ii) a geometria de medida e iluminação não alteram a resposta espectral o suficiente para impedir ou descaracterizar as feições diagnósticas dos diferentes óleos estudados; (iii) óleos de maior grau API mostram diminuição de intensidade dos mínimos de reflectância (feições de absorção) após exposição ao ambiente; (iv) um filme de óleo sobre a água passa a apresentar feições espectrais diagnósticas quando em espessuras maiores ou iguais a 20  $\mu\text{m}$ ; (v) emulsões óleo-água apresentam feições espectrais características dos hidrocarbonetos; em alguns casos, a depender do tempo de emulsão, principalmente para óleos leves, estas feições podem estar camufladas. As feições espectrais diagnósticas de HCs ( $\sim 1,73/1,75$  e  $2,31/2,35 \mu\text{m}$ ) e OH ( $\sim 1,4$  e  $1,9 \mu\text{m}$ ) tornam-se mais pronunciadas conforme o aumento da estabilidade da emulsão, muitas vezes facilitando o mapeamento e caracterização de exsudações *offshore*.

A separação qualitativa dos HCs com base na APC e PLS indica que (i) a partir de espectros completos de óleo cru é possível separar os óleos de acordo com o grau API e composição SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos); (ii) os espectros de filmes de óleo sobre água igualmente permitem esse tipo de separação; (iii) os espectros de óleos emulsificados permitem a segregação dos óleos segundo seu grau API; porém é necessário um processamento e interpretação mais detalhada dos dados, além do que os resultados não apresentam a mesma robustez que os obtidos a partir de medidas de óleo puro ou óleo sobre água. Ademais, espectros de emulsão permitem a estimativa do tempo de exposição da mancha sobre a água; (iv) quando reamostrados para a resolução espectral dos sensores Hyperion (220 bandas –

intervalo VNIR-SWIR) ou ProspecTir (356 bandas - intervalo VNIR-SWIR), os espectros de HCs puros, bem como os de filmes de óleo sobre água, podem ser separados qualitativamente de modo similar ao obtido com a resolução total dos espectros obtidos com o FieldSpec FR (2150 bandas - intervalo VNIR-SWIR); (v) quando reamostrados para a resolução espectral do sensor ASTER (9 bandas - intervalo VNIR-SWIR), os espectros de óleos puros ou sobre água notavelmente ainda são separáveis qualitativamente. As regiões espectrais mais importantes para a segregação dos tipos de óleo estão no NIR e SWIR, mais especificamente entre 1600 e 2400 nm. Nessas regiões são observados os sobretons e combinações das vibrações fundamentais dos hidrocarbonetos.

Os espectros de transmitância e de absorbância derivados das medidas de Reflectância Total Atenuada (ATR) permitem o reconhecimento de feições espectrais diretamente relacionadas com a composição química dos petróleos. As medidas de Reflectância Direcional Hemisférica (DHR) das amostras de óleo destacam algumas feições espectrais mais marcantes indicados por (i), (ii) e (iii) na **Fig. 3**; as feições espectrais entre 4-6  $\mu\text{m}$  são majoritariamente camufladas quando o óleo está sobre a água. Quando em emulsão com a água, as feições espectrais dos óleos são camufladas. Na janela atmosférica (entre 8-12  $\mu\text{m}$ ), observa-se ausência de feições espectrais diagnósticas expressivas. Os espectros de emissividade medidos em campo ou derivados das medidas de DHR indicam que: (i) para o intervalo de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , a emissividade da água é sempre maior que a da água com filme de óleo ou do óleo puro; (ii) as amostras com espessuras finas de óleo (i.e. < 100  $\mu\text{m}$ ) mostram resposta espectral de emissividade semelhante à da água, enquanto espessuras maiores (i.e. >100  $\mu\text{m}$ ) mostram emissividade relativamente menor, próxima da resposta espectral de óleo cru; (iii) a emissividade espectral de amostras de óleo emulsificadas com água por períodos inferiores a 1 dia apresenta patamar intermediário entre a resposta de óleo cru e a resposta da água; (iv) nota-se aumento da emissividade após exposição das amostras ao ambiente. Quando processados por APC e PLS: (i) os espectros de emissividade, normalizados ou não, permitem a separação dos óleos com base no grau API, (ii) os óleos podem também ser separados qualitativamente quando os espectros normalizados (ou não) são reamostrados para a resolução espectral do sensor

SEBASS, (iii) entretanto, quando reamostrados para o sensor ASTER, os óleos não podem ser separados qualitativamente (*cf. detalhes nos Capítulos 2, 3 e 4*).

### **EXSUDAÇÕES OFFSHORE**

Espectros derivados de pixels das cenas ASTER com registro de exsudações foram contrapostos a modelos preditivos de grau API gerados com base em uma biblioteca espectral de reflectância de óleos medidos em laboratório, com °API variando de 13 a 47. Com base nesse modelo de laboratório, foi possível estimar remotamente valores de 19,6 +/- 1,37 °API para exsudação na Bacia de Campos e 15,9 +/- 2,9 °API na Baía de Campeche. Esses resultados indicam o potencial do método proposto, uma vez que o °API nas áreas de Campos e Campeche realisticamente variam entre 17-24 e 12-16,5, respectivamente (*cf. detalhes no Capítulo 5*).

Os dados remotos do sensor ASTER da bacia de Campos foram também testados para determinação de aromáticos, saturados, resinas e asfaltenos. Esse petróleo tem % massa/massa de hidrocarbonetos variando entre 40-49 para saturados, 33-25 para aromáticos, 20-28 para resinas e 3-1,5 para asfaltenos. Os valores derivados dos modelos preditivos baseados na assinatura espectral desse petróleo foram: %m/m<sub>saturados</sub> = 45,38 ; %m/m<sub>aromáticos</sub> = 26,91; %m/m<sub>resinas</sub> = 24,61; %m/m<sub>asfaltenos</sub> = 2,14 (% m/m), os quais são próximos dos valores determinados por medidas de densidade e geoquímica (*cf. detalhes no Capítulo 3*). Esses dados (i.e espectros) também foram testados para estimativa do tempo de exposição da mancha e indicam que o sensor ASTER está aquém das práticas para estimativas robustas nesse sentido (*cf. detalhes no Capítulo 4*).

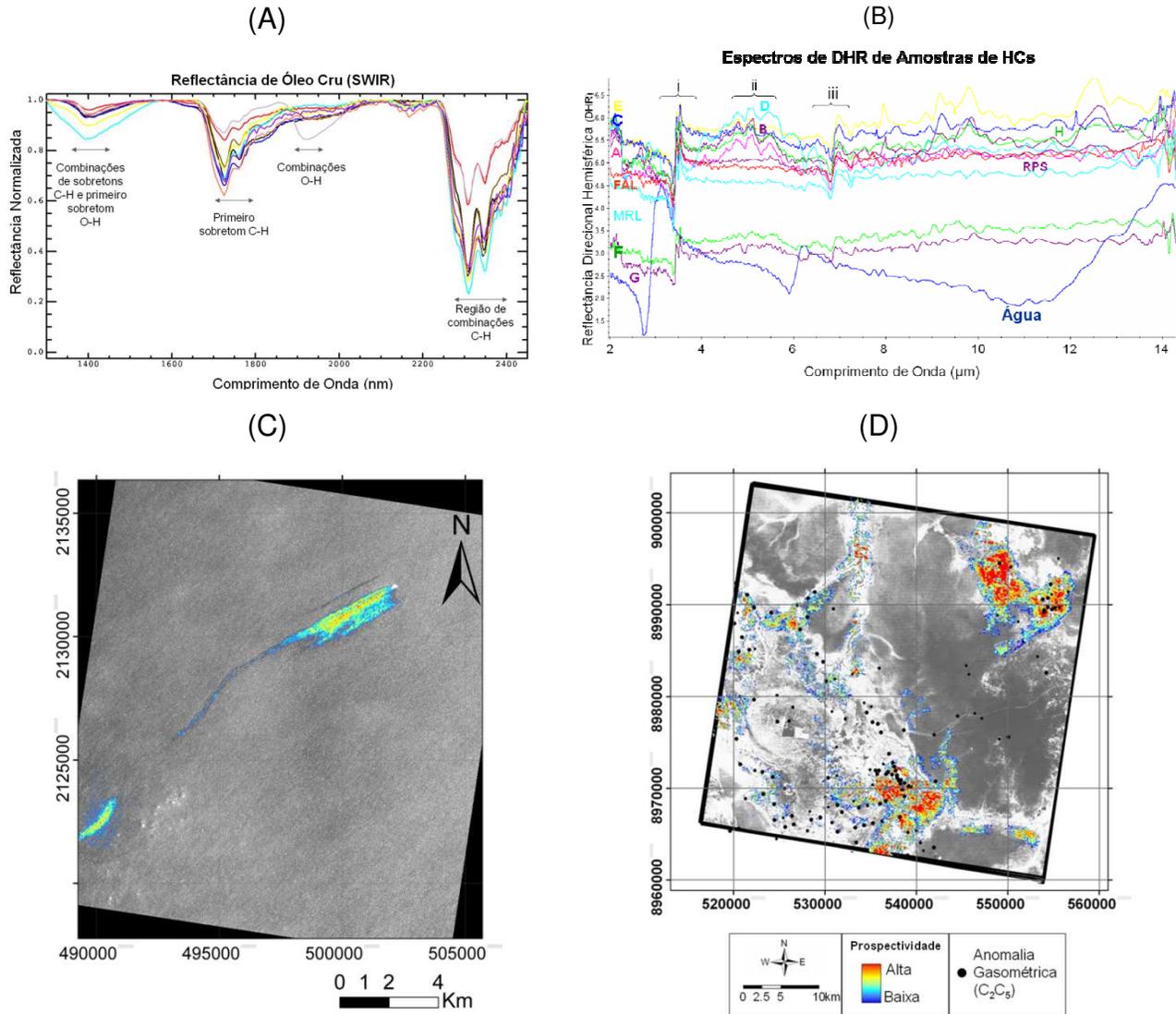
O processamento digital de dados ASTER pelo sistema de agrupamento fuzzy (i.e *fuzzy clustering*) permitiu a segmentação e mapeamento de filmes de óleo de acordo com sua espessura relativa, em ocorrências detectadas nas Bacias de Campos e Campeche (**Fig. 3c**). Este tipo de análise não requer pontos de treinamento; assim, mostrou grande potencial para monitoramento de áreas extensas, eventualmente distantes da costa, e para as quais há restrito conhecimento prévio (*cf. detalhes no Capítulo 5*).

Os dados ASTER permitiram, em paralelo, a exclusão da possibilidade de origem biogênica para a feição detectada nas áreas de estudo, bem como a avaliação da aparência do óleo a depender da geometria de imageamento e condições de vento. A partir de cálculos considerando a geometria do imageamento e condição de agitação do oceano, é possível avaliar e explicar a aparência relativamente escura ou clara das feições, ainda que sem visualizá-las. Torna-se assim viável prever as condições de imageamento em que o óleo aparecerá claro ou escuro, o que traz implicações importantes inclusive para busca de imagens adequadas para análise em amplos bancos de dados globais. Na Bacia de Campos, foi também possível avaliar a exsudação através dos dados do infravermelho termal. Esses dados indicam que a temperatura e emissividade do óleo são inferiores às da água limpa, tal como registrado em experimentos de laboratório e na literatura existente. Ademais, foi possível discriminar regiões com filme de óleo de espessura superior a 15  $\mu\text{m}$ . A técnica de análise espectral *Linear Spectral Unmixing*, embora desenvolvida para dados hiperespectrais, foi aqui aplicada com sucesso aos dados ASTER e permitiu segregar regiões: (i) com água, (ii) com presença de filme de óleo mais ou menos espesso, e (iii) de acordo com variações composicionais do óleo causadas pela perda de voláteis e/ou emulsão água-óleo (**cf. detalhes no Capítulo 6**).

### **EXSUDAÇÕES ONSHORE**

Para a área de estudo na Serra do Tonã, os resultados das técnicas estatísticas, com ênfase à krigagem dos dados de gasometria, evidenciaram anomalias regionais de HCs. Por conseguinte, a correlação das acumulações de hidrocarbonetos com lineamentos, contatos litológicos e rede de drenagem foi demonstrada. A análise espectral da cena ASTER/Terra, visando à identificação em especial da caulinita e calcita, possibilitada pela resolução espectral (VNIR+SWIR e TIR) de tal sensor, foram satisfatórias e concordantes com as superfícies de anomalias de gás obtidos através da krigagem dos dados originais. As melhores classificações, ou seja, as que ao mesmo tempo foram restritivas e incluíram os pontos geoquimicamente anômalos, foram aquelas efetuadas pelo método *Mixing Tuned Matched Filtering* (MTMF) para o

VNIR+SWIR e SAM para o TIR; ambos com *endmembers* derivados de pixels da imagem ASTER.



**Fig 3.** (a) Reflectância espectral de amostras de hidrocarbonetos para o intervalo do NIR-SWIR; (b) Reflectância Direcional Hemisférica de amostras de hidrocarbonetos. Os dados de DHR podem ser convertidos diretamente para dados de emissividade espectral. (c) Segmentação de exsudação de hidrocarbonetos no Golfo do México por *fuzzy clustering*. Alta e baixa prospectividade são representadas por tons de vermelho e azul, respectivamente. Notar que a variação de tonalidade indica também variações na espessura do filme de óleo. (d) Mapas de Prospectividade de hidrocarbonetos resultantes da Lógica Fuzzy com operador Gamma  $\gamma = 0,8$ .

A classificação espectro-espacial das acumulações de hidrocarbonetos, realizada através de sistemas de redes neurais, foi robusta e comparável aos resultados das classificações espectrais, em especial com o sistema *Radial Basis Functional Link Network* (RBFLN) do programa GeoXplore ([www.ige.unicamp.br/sdm](http://www.ige.unicamp.br/sdm)).

Essas classificações apresentaram, ainda que em áreas restritas, correlação da alta prospectividade à presença de hidrocarbonetos com feições estruturais e rede de drenagem, tal como evidenciado pela krigagem dos dados gasométricos. Ademais, revelaram alvos potenciais para presença de exsudações e hidrocarbonetos em regiões ainda sem estudos geoquímicos (**cf. detalhes no Capítulo 7**).

Nesta mesma área de estudo, mapas evidências de (i) caolinita (VNIR+SWIR), (ii) calcita (TIR), (iii) hematita (VNIR+SWIR), (iv) vegetação, (v) rede de drenagem e (vi) lineamentos, após aplicadas as funções de pertinência fuzzy *large* e *small*, foram combinados pelos operadores GAMMA ( $\gamma=0,4$ ) e GAMMA ( $\gamma=0,8$ ). Os mesmos dados foram combinados por regressão logística. Para ambos os casos, os resultados são considerados bastante satisfatórios (**Fig. 3d**), uma vez que incluem os pontos com alta concentração de hidrocarbonetos em solo, além das cabeceiras de drenagens, contatos litológicos e lineamentos previamente indicados pela geoquímica. A Lógica Fuzzy, em comparação com a Regressão Logística Ponderada, requer menor robustez computacional e não necessita de dados de treinamento (**cf. detalhes no Capítulo 8**).

## 5. Principais Conclusões

No âmbito dessa pesquisa, foi possível caracterizar a resposta espectral de reflectância, transmitância, reflectância direcional hemisférica e emissividade de hidrocarbonetos (VNIR-SWIR-TIR) enquanto amostras puras, amostras de filmes sobre água ou emulsificadas. Considerando a resposta espectral dos petróleos entre 350 e 14000 nm, percebe-se que a região mais interessante para a caracterização qualitativa remota dos mesmos situa-se entre 1600 e 2400 nm.

A partir de espectros de laboratório, foi demonstrado ser possível identificar os óleos segundo o grau API e composição SARA, mesmo quando são apenas filmes sobre água e quando os espectros estão reamostrados para sensores atualmente operacionais (i.e. ProspecTir, Hyperion, SEBASS e ASTER). Ademais, foi possível gerar modelos preditivos do tempo de exposição do óleo na superfície do oceano. A partir da integração de dados de laboratório com os espectros de exsudação derivados das cenas ASTER, foi possível – de modo pioneiro - a caracterização do grau API e da composição SARA do tipo de óleo exsudado, bem como estimar o tempo de exposição e emulsificação do óleo no mar.

Os dados ASTER permitem exclusão de origem biogênica para manchas detectadas no mar, bem como previsão da aparência do óleo sob determinadas geometrias de imageamento (relativamente mais clara ou escura que o restante da cena), com base no cálculo da radiância em função do declive médio quadrático.

As técnicas de análise espectral, particularmente a *Linear Spectral Unmix* e *Fuzzy Clustering* aplicadas aos dados ASTER, permitem a segmentação de manchas de óleo na superfície do mar. Ademais, dados de emissividade proporcionados pelo sensor ASTER possibilitaram inferências sobre a temperatura e emissividade do filme de óleo no mar, bem como a estimativa de sua espessura.

As técnicas apresentadas de processamento espectro-espacial de imagens ASTER (VNIR-SWIR-TIR), em associação com dados de gasometria de solo, lograram êxito no mapeamento remoto de microexsudações *onshore* na Bacia do Tucano Norte. Ademais, a modelagem 2D por lógica fuzzy e regressão logística confirmaram o potencial, agilidade e baixo custo da aplicação de dados de sensoriamento remoto em associação com técnicas de processamento espectral e modelagem espectro-espacial para exploração petrolífera.

Os dados, métodos e acervo de conhecimento produzido nessa pesquisa podem ser testados de forma operacional na exploração de petróleo *offshore* e *onshore* e, na mesma medida, adaptados para o monitoramento ambiental de vazamentos de plataformas/navios ou de dutos em terra.

## 6. Referências Bibliográficas

- Abrams M. & Hook S. 2002. *ASTER User Handbook*. Version 2. Jet Propulsion Laboratory, 135 p. Disponível em [www.science.aster.ersdac.or.jp/](http://www.science.aster.ersdac.or.jp/).
- Aske N., Kallevik, H. e Sjöblom J. 2001. 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.
- Boardman J.W. & Kruse F.A. 1994. Automated spectral analysis: A geologic example using AVIRIS data, north Grapevine Mountains, Nevada. *In*: ERIM Tenth Thematic Conference on Geologic Remote Sensing, 10. (Ann Arbor, Michigan: Environmental Research Institute of Michigan) pp. 407-418.
- Bonham-Carter G.F. 1994. *Geographic Information Systems for Geoscientists: Modeling with GIS*. Pergamon ed. Ontario-Canadá, 400 pp.
- Brekke C. & Solberg A.H.S. 2005. Oil Spill Detection by Satellite Remote Sensing. *Remote Sensing of Environment*, **95**:1-13.
- CEDRE (Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution). 2004. *Aerial Observation of Oil Pollution at Sea Operational Guide*. 60pp.

- Donovan T.J., Forgey R.L. & Roberts A.A. 1979. Aeromagnetic detection of diagenetic magnetite over oil field. *The AAPG Bulletin*, 63: 245-248.
- Everett J.R., Staskowski R.J., Jengo C. 2003. *Remote sensing and GIS enable future exploration success*. Earth Satellite Corporation, Rockville, Maryland, 1-7 p.
- GEBCO NASA. 2002. National Aeronautics and Space Administration (NASA). NASA Earth Observation - Global Bathymetry. Disponível em <http://neo.sci.gsfc.nasa.gov/Search.html?group=28>. Consultado em Agosto de 2007.
- Green A.A., Berman M., Switzer P., Craig M.D. 1988. A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Transactions on Geosciences and Remote Sensing*, 26 (1): 65-74.
- Hunt G.R. 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, San Francisco, pp 617.
- Hidajat K. & Chong, S.M. (2000). Quality Characterization of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. *J. Near Infrared Spectrosc*, 8:53-59.
- Looney C.G. & Yu H. 2000. *Special Software Development for Neural Network and Fuzzy Clustering Analysis in Geological Information Systems*. Geological Survey of Canada, 34 pp.
- Miranda F.P., Marmol A.M.Q., Pedroso E.C., Beisl CH, Welgan P. e Morales L.M. 2004. Analysis of RADARSAT-1 data for offshore monitoring activities in the Cantarell Complex, Gulf of Mexico, using the unsupervised semivariogram textural classifier (USTC). *Canadian Journal of Remote Sensing*, 30 (3): 424-436.
- Oliveira W.J. 1998. Caracterização das emanações gasosas de hidrocarbonetos na região do Remanso do Fogo (MG), através do uso integrado de sensoriamento remoto, geoquímica, geofísica, geologia estrutural e espectrometria de Reflectância. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas-SP, 239 p.
- Nicodemus E. 1965. Directional Reflectance and Emissivity of an Opaque Surface. *Applied Optics*, 4(7): 747-773.
- Noomen M.F. 2007. Hyperspectral reflectance of vegetation affected by underground hydrocarbon gas seepage, Tese de doutorado, International Institute for Geo-information Science & Earth Observation (ITC), Enschede, The Netherlands (ITC), 151p.
- Salisbury J.W., D'Aria M. e Sabins Jr. F.F. 1993. Thermal Infrared Remote Sensing of crude oil slicks. *Rem. Sens. Environ*. 45:225-231.
- Samberg A. 2005. Advanced oil pollution detection using an airborne hyperspectral lidar technology. In: The SPIE Annual Symposium on Defense and Security, Orlando, FL, USA Conference on LASER RADAR TECHNOLOGY AND APPLICATIONS X.
- Schumacher D. 2002. Hydrocarbons Geochemical Exploration for Petroleum In D. Schumacher e M.A. Abrams (eds) *Hydrocarbon migration and its near-surface expression*. AAPG, Memoir 66, pp.:184-204.
- Thomas E.J. 2001. O Petróleo In: Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência 2 ed., pp.: 1-13.
- Van der Werff H.M.A., Van der Meer F.D., Jong S.M. e Van der Meijde M. 2006. Knowledge based remote sensing of complex objects: recognition of spectral and spatial patterns resulting from natural hydrocarbon seepages. Tese de doutorado, International Institute for Geo-information Science & Earth Observation (ITC), Enschede, Utrecht University, The Netherlands, 138 p.

# CAPÍTULO 1

# Estado da Arte: Uso de Sensoriamento Remoto para Exploração Petrolífera e Monitoramento Ambiental

## Resumo

O Sensoriamento Remoto, em associação com técnicas de classificação espectro-espacial e de processamento digital de imagens, permite a detecção e caracterização de exsudações e vazamentos de hidrocarbonetos (HCs) líquidos ou gasosos, *onshore* (em terra) ou *offshore* (na água). Em áreas *offshore*, os vazamentos podem ser detectados por diferentes sistemas de sensores, tais como laser-fluorosensor, óticos, radar, radiômetros de microondas, ou ainda sensores híbridos. O laser-fluorosensor é o único sistema que atualmente pode ser utilizado para detecção e caracterização qualitativa do óleo sobre água, terra, gelo ou neve. Trabalhos recentemente publicados com sensores óticos, principalmente hiperespectrais, mostram que, além da detecção, estes permitem avaliação qualitativa dos óleos. Os dados de radar não permitem a caracterização qualitativa dos óleos; no entanto, são amplamente utilizados para detecção das manchas de óleo sobre o mar, principalmente por oferecerem dados orbitais durante o dia ou noite. Os dados de radiômetros de microondas, praticamente independentes das condições de tempo, são aplicados para avaliação de espessura e volume do óleo sobre a água. Considerando que cada sistema de sensor oferece possibilidades diferentes, as agências de monitoramento ambiental no mundo costumam agrupar sensores diferentes em uma mesma aeronave para avaliação mais criteriosa das áreas de estudo. Em áreas *onshore*, a detecção de exsudações e vazamentos pode ser conduzida por sensores de laser ativo (LIDAR), sensores óticos e outros de nível terrestre. A detecção pelo sistema LIDAR utiliza o intervalo do infravermelho para detectar plumas de hidrocarbonetos gasosos, independente das condições de tempo e do dia/noite. A detecção por sistemas óticos pode ser guiada pela resposta espectral de feições produzidas pela interação de HCs com a coluna estratigráfica ou pela resposta espectral dos próprios HCs tanto em nível terrestre, sub-orbital ou orbital. A detecção pelo sistema LIDAR é consagrada na literatura; no entanto, este sistema é oferecido somente em nível sub-orbital e pode gerar falsos-positivos. Em contrapartida, os dados óticos podem ser adquiridos em nível orbital e com alta resolução espectral, o que permite inferências quantitativas e qualitativas dos alvos. A detecção de vazamentos de HCs *onshore* ou *offshore* pode ser efetuada com confiança por sistemas de sensores ativos de laser, os quais, no entanto, só são adquiridos em nível sub-orbital. Os sensores óticos, com ênfase aos de alta resolução espectral em nível orbital, estão em pleno desenvolvimento e mostram grande potencial, pois permitem uma “análise química” dos alvos terrestres ou marinhos.

**Palavras Chave:** exsudação, vazamento, sensoriamento remoto.

1. Introdução.....	18
2. Exsudações e Vazamentos.....	20
3. Vazamentos e Exsudações <i>Offshore</i> .....	21
2.2 Técnicas e Sistemas de Sensores Disponíveis.....	24
2.2.1 Laser - Fluorosensor (LFS).....	24
2.2.2 Ótico.....	26

2.2.3 Radiômetro de Microondas.....	32
2.2.4 Radar .....	33
2.2.5 Híbrido .....	36
2.3 Discussão & Tendências.....	37
3. Vazamentos e Exsudações <i>Onshore</i> .....	40
3.1 Introdução .....	40
3.2 Técnicas e Sistemas Sensores Disponíveis .....	41
3.2.1. <i>Differential Absorption LIDAR (DIAL)</i> .....	41
3.2.2 Ótico.....	44
3.2.3 Ótico Ativo.....	50
3.2.4 <i>Sistemas Integrados</i> .....	50
3.2.5 <i>Outros</i> .....	50
3.3 Discussão e Tendências .....	52
4. Referências Bibliográficas.....	53

## 1. Introdução

Exsudações de hidrocarbonetos são “expressões superficiais naturais do escape de hidrocarbonetos, provenientes de uma fonte em sub-superfície, através de um caminho permeável que possibilite a sua fluência em função da fluatibilidade” (Clarke & Cleverly 1991). Esses fenômenos naturais podem ocorrer tanto em áreas continentais como marinhas e são evidências da presença de rochas fonte ou de migração de óleo e/ou gás em sub-superfície (Schumacher 2002).

Os vazamentos, em contrapartida, são fenômenos de origem antrópica em que hidrocarbonetos são liberados para o ambiente terrestre ou marinho. As causas dos vazamentos são inúmeras, tais como rompimentos ou fraturas em dutos, naufrágios, perfuração ou sobre-pressão nos poços, dentre outros.

Uma das ferramentas modernas de grande impacto para novas descobertas de reservas em áreas de fronteira, bem como monitoramento em tempo real da poluição na água do mar e contaminação em terra, é o sensoriamento remoto (SR). Em terra, os métodos utilizados tradicionalmente no monitoramento, baseados na queda de pressão dos dutos e inspeções locais, são complexos, custosos e de eficiência discutível para o caso de vazamentos pequenos. O desenvolvimento recente de tecnologias de SR para indicação de vazamentos de hidrocarbonetos (HCs) ao longo de dutos, particularmente os vazamentos de pequeno porte, proporciona monitoramento rápido e automatizado destes eventos.

A eficiência das técnicas de SR está diretamente relacionada aos sistemas de sensores e algoritmos disponíveis atualmente. Os sistemas de SR podem ser

classificados: (i) em imageadores (e.g. sensores orbitais) ou não-imageadores (e.g. espectrorradiômetros de campo); (ii) quanto à resolução espectral (multiespectral (<100 bandas) ou hiperespectral (>100 bandas)), resolução espacial, temporal ou radiométrica, (iii) quanto à fonte de radiação (ativos (fonte própria, e.g. radar, laser) ou passivos (registram radiação de uma fonte externa, e.g. óticos)), (iv) quanto ao princípio de funcionamento (varredura ou não-varredura), e (v) quanto ao nível de coleta de dados (terrestre, sub-orbital (aeroportado) ou orbital) (detalhes em Moreira 2005).

Cada sistema de sensor apresenta características favoráveis e desfavoráveis à detecção e monitoramento de vazamentos, uma vez que foram desenvolvidos para os mais diversos fins e não necessariamente para detecção de vazamentos de HCs. Neste contexto, este trabalho discute as peculiaridades e disponibilidades de cada um dos sistemas disponíveis atualmente para mapeamento de exsudações e vazamentos de hidrocarbonetos em terra e no mar. São também apresentados aqui sensores e tecnologias em desenvolvimento e que proporcionarão melhora na capacidade remota disponível atualmente.

Os sensores orbitais, em relação aos sensores aeroportados, possibilitam imageamento constante do planeta, maior área de cobertura, distância de cobertura irrestrita em relação à costa, livre escolha da base de processamento de dados terrestre e processamento semi-automático dos dados. No entanto, os sensores orbitais têm alto custo inicial, alta resolução espacial do globo, o que tradicionalmente implica em baixa resolução temporal e vice-versa. Ademais, uma vez estabelecidos os parâmetros iniciais de órbita/imageamento, os mesmos não podem ser alterados.

Os sensores aeroportados, em relação aos sensores orbitais, podem ser modificados e sofrer reparos mais facilmente, o custo inicial é menor e podem voar embaixo das nuvens; em contrapartida, permitem cobertura de áreas mais restritas, o custo por área é mais alto, requerem presença e operação direta do homem e cada sobrevôo precisa ser contratado e planejado.

## 2. Exsudações e Vazamentos

A principal evidência das exsudações de hidrocarbonetos é relacionada à observação direta e/ou mensuração de quantidades significativamente anômalas de hidrocarbonetos próximos à superfície, cujas razões isotópicas de carbono são bastante similares às dos depósitos em sub-superfície (Thompson *et al.* 1994). Podem ser denominadas macroexsudações, quando são exsudações visíveis a olho nu, as quais usualmente são líquidas, ou microexsudações, quando se trata de exsudações microscópica e não identificáveis a olho nu (Brown 2000, Williams & Lawrence 2002).

Os hidrocarbonetos escapam das rochas fontes ou reservatórios e alcançam a superfície por meio de falhas, juntas e acamamentos, os quais, em geral, configuram uma rede de espaços interconectados. Assim, as exsudações podem ser relacionadas a rochas reservatório expostas, homoclinais expostos, inconformidades, intrusões (ígneas, domos salinos, vulcânicas), fraturas, falhas, dentre outros (Clark & Cleverly 1991, Macgregor 1993). As exsudações são observadas em taxas diferentes a depender da bacia sedimentar e contexto geológico. Dentre alguns fatores de grande importância, destacam-se alta taxa de sedimentação (i.e. sobrepresssão), estruturas salíferas e halocinese, fraturas e/ou falhas ativas, aquíferos inclinados. Outros fatores incluem reservatórios com alta razão gás-óleo (GOR), presença de hidrocarbonetos com alto grau API e Formações com água de alta salinidade. Ademais, a literatura indica que mais de 75% das bacias petrolíferas contém exsudações, exceto por aquelas que apresentam selos evaporíticos intactos (Clarke & Cleverly 1991, Clayton *et al.* 1991, Williams & Lawrence 2002).

Os hidrocarbonetos leves são mais móveis em sub-superfície e requerem porosidade menor (primária ou secundária) para atingir a superfície. Comumente ocorrem mais próximos aos reservatórios, normalmente no seu topo, sendo bons indicadores do posicionamento da fonte de petróleo (Thompson *et al.* 1994). Os hidrocarbonetos pesados, por sua vez, escoam somente sob condições de mais alta permeabilidade, sendo mais raro seu surgimento natural na superfície (Van der Meer *et al.* 2002). Os hidrocarbonetos leves, na forma de bolhas de tamanho coloidal, associados às águas subterrâneas, migram ascendentemente com velocidade da ordem de mm/s. Mesmo na ausência de condutos para fluírem, os hidrocarbonetos

leves podem migrar como uma pluma amorfa (Clarke & Cleverly 1991, Thompson *et al.* 1994, Van der Meer *et al.* 2002).

Para as microexsudações, em especial, outros mecanismos de migração podem ser considerados: (i) efusão de gases livres devido a altas pressões diferenciais nos reservatórios; (ii) difusão de gases, usualmente dissolvidos na água que migram verticalmente por rochas porosas; e (iii) movimento vertical de hidrocarbonetos de baixo peso molecular dissolvidos na água, guiados pela diferença de potencial ou hidrodinâmica (Matthews 1986, Van der Meer *et al.* 2002).

### 3. Vazamentos e Exsudações *Offshore*

Na medida em que ocorre um vazamento ou exsudação no mar, o óleo pode boiar na água (grau API > 10) ou afundar (grau API < 10). Quando sobre a água do mar e exposto ao ambiente, o óleo passa por espalhamento, evaporação de frações mais leves, dispersão, emulsificação, oxidação fotoquímica e biodegradação (**Fig. 1**). Esses processos, condicionados por fatores ambientais (i.e. agitação da água) e pela qualidade do óleo, fazem com que a aparência do óleo sobre a água varie ao longo do tempo (**Tabela 1**) (Beukelaer 2003, CEDRE 2004, Goodman 2004). Uma vez sobre a água, o óleo amortece as ondas capilares causadas pelo vento através de um fenômeno conhecido como “*damping*” (Alpers & Hühnerfuss 1989) que provoca a diminuição da rugosidade na superfície oceânica. Abaixo estão mais bem explicadas as transformações que ocorrem com o petróleo cru uma vez este sobre a água do mar.

*Espalhamento*: a grande maioria dos hidrocarbonetos quando derramados na água eventualmente gerará uma fina camada de óleo (*sheen*), com espessura menor que 1  $\mu\text{m}$ , que contém menos de 1  $\text{m}^3$  de óleo por  $\text{km}^2$  (quilômetro quadrado). O tempo e o mecanismo de formação dessas camadas finas de óleo dependem das propriedades do óleo, principalmente da sua viscosidade (**Fig. 2**).

*Evaporação das frações mais leves*: o óleo cru, condensado e produtos mais refinados começam a evaporar assim que ocorre o vazamento. Quando o petróleo está a 20°C, aproximadamente 50% do mesmo evapora nos 7 ou 8 minutos seguintes ao vazamento. Óleos muito pesados evaporam pouco - apenas cerca de 10% de seus

pesos. Além disso, a resistência à evaporação é maior para espessuras maiores devido à formação de crostas parafínicas.

*Dispersão:* causada pelas ondas e turbulências da superfície do oceano que agem sobre o óleo e separam quantidades pequenas de tamanhos diferentes. As menores quantidades ficam em suspensão na coluna de água, os outros se unem ou espalham em camadas mais finas.

*Emulsificação:* a emulsificação é considerada o 2º processo mais importante, logo após a evaporação, devido ao efeito significativo que o mesmo tem no comportamento das manchas de petróleo no mar. Ocorre majoritariamente com óleos crus após poucos dias ou poucas horas no caso do mar estar agitado e apresenta cor variando entre marrom escuro e laranja. A formação de emulsões provoca um aumento da viscosidade de até 1000 vezes, além de diminuir o espalhamento e a evaporação. Devido à sua estabilidade e persistência, a mesma inibe algumas reações químicas e biológicas, uma vez que reduz as áreas expostas ao ar e à água. A emulsificação também aumenta o volume aparente do óleo, reduz o espalhamento formando pacotes mais espessos e eventualmente aumenta a densidade aparente até que a mesma fique próxima a densidade da água. Assim, a emulsão pode se manter abaixo da superfície do oceano e até afundar (**Fig. 2d**).

*Oxidação fotoquímica:* deflagrada pela iluminação solar, a oxidação fotoquímica ocorre como resultado da reação das moléculas de hidrocarbonetos com o oxigênio, ou quebrando-se ou combinando-se. A oxidação se dá em velocidade muito pequena, tendo efeito menor em relação aos outros processos.

*Biodegradação:* consiste na degradação do óleo por bactérias e fungos naturalmente presentes no mar. As bactérias, responsáveis pela degradação do óleo, estão presentes no mar e encontram uma fonte de carbono nos componentes do óleo. A taxa de biodegradação é influenciada pela temperatura e disponibilidade de oxigênio e nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo.

*Sedimentação:* parte do petróleo sedimenta após adesão com partículas em suspensão ou matéria orgânica presentes na coluna de água. Uma vez que a densidade do óleo é menor que a da água, a maioria dos óleos crus não afunda sozinha; para tal é necessária a união com outras partículas.

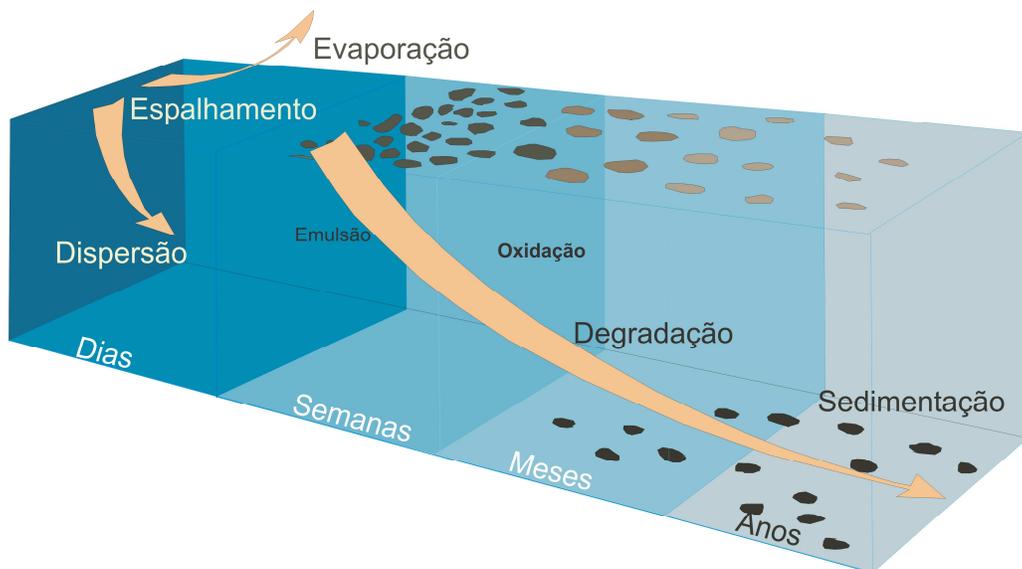


Fig. 1. Comportamento do óleo na coluna d'água (Adaptado de CEDRE 2004).

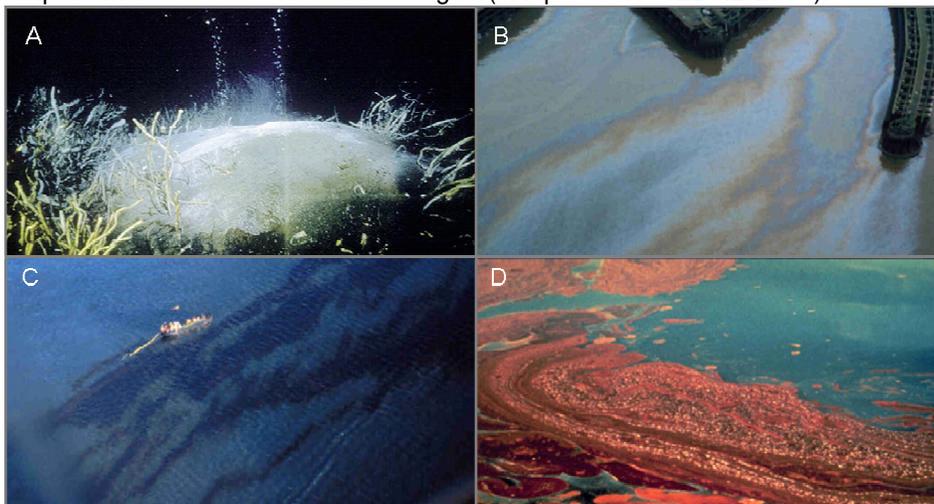


Fig. 2. Em (a) Bolha gasosa no Golfo do México em profundidade de 570m. Foto: Ian R. MacDonald 2002. Ilustrações do óleo na superfície oceânica: (b) filme, (c) óleo cru e (d) emulsão. (Fonte [http://www.pi.energy.gov/documents/shelton\\_oil\\_spills.pdf](http://www.pi.energy.gov/documents/shelton_oil_spills.pdf))

Tabela 1 Aparência do óleo no oceano

Tipo de Óleo	Aparência	Espessura Aproximada	Volume Aproximado m <sup>3</sup> /km <sup>2</sup>
Fina camada ( <i>Sheen</i> )	Prateado	>0,0001mm (0,1 μm)	0,1
Fina camada ( <i>Sheen</i> )	Iridescente (arco-íris)	>0,0003 mm (0,3 μm)	0,3
Óleo Bruto ou derivado	Marrom a Preto	>0.1 mm (100 μm)	100
Emulsão Óleo-Água	Marrom/Laranja	>1 mm (1000 μm)	1000

(Fonte: CEDRE (2004), Panova (2005))

## 2.2 Técnicas e Sistemas de Sensores Disponíveis

### 2.2.1 Laser - Fluorosensor (LFS)

LFS é a denominação de sensores ativos de varredura de fluorescência a laser, a maioria com emissão ultravioleta entre 300 e 355 nm. Compostos orgânicos de petróleo absorvem a luz ultravioleta e se tornam eletronicamente excitados (**Fig. 3a**). Essa excitação é rapidamente liberada pelo processo de emissão de fluorescência, principalmente na região do visível e do infravermelho próximo do espectro-eletromagnético. Com base nessa propriedade, os fluorosensores têm a capacidade exclusiva de distinguir, com alto nível de confiança, óleo do “background”, considerando que o “background” pode ser água, solo, gelo ou neve (Hengstermann e Reuter 1990, Wadsworth *et al.* 1992, Fingas & Brown 2007).

É prudente ressaltar que há dois tipos de tecnologia para este sistema de sensor: LIF (*Laser Induced Fluorescence*) e SES (*Spectral Fluorescence Signature*). O LIF ilumina o alvo com a emissão de laser monocromático em um ou mais comprimentos de onda e avalia a presença de compostos individuais no alvo. O SES registra o espectro de resposta de fluorescência completo do alvo, o que possibilita a identificação de substâncias que o compõem (Samberg 2005).

As moléculas de água absorvem e reemitem a luz incidente em comprimentos de onda específicos – *espalhamento Raman* (**Fig. 3a e 3b**). A supressão das feições de espalhamento Raman da água pelo filme de óleo é proporcional a sua espessura; fato qual pode ser utilizado para estimativa da espessura do óleo. A clorofila também fluoresce; no entanto, a emissão da fluorescência ocorre em comprimentos de onda distintos do óleo permitindo a diferenciação dos materiais (i.e. fluorescência natural da clorofila *a* apresenta máximo em 685 nm Barbosa *et al.* 2005) (**Fig. 3b**). Ademais, diferentes hidrocarbonetos mostram diferentes assinaturas e intensidades de fluorescência, o que permite que classes de óleo sejam diferenciadas. Óleos podem ser detectados por picos de fluorescência em 330, 365, 382, 410, 550, 600 e 650 nm (Trieschmann *et al.* 2001, Samberg 2005).

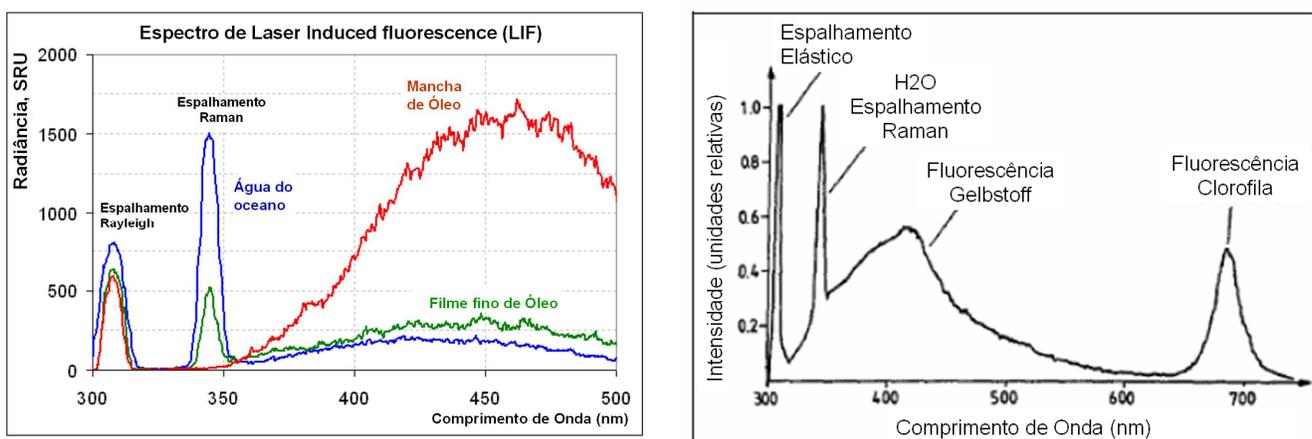
Dentre os sensores de fluorescência a laser pode-se citar:

(i) LURSOT (Laser Ultrasonic Remote Sensing of Oil Thickness): desenvolvido pelo *Industrial Materials Institute of the National Council* do Canada. Este sensor inclui três sistemas de laser; um deles é acoplado a um interferômetro ótico para medir a espessura do filme de óleo entre 700  $\mu\text{m}$  e 38 mm. O primeiro laser (pulso termal) é utilizado para avaliar o tempo que o raio leva para alcançar a interface água-óleo e ser refletido de volta; esse tempo

é função da espessura e da velocidade acústica do óleo. O segundo laser (Nd-YAG) também é utilizado para avaliar a espessura do óleo com base no efeito Doppler. O terceiro laser (CW HeNe) é utilizado para examinar a superfície da água. Este sensor também pode ser utilizado para determinação de espessura dos filmes de óleo sobre a água (Brown *et al* 2001, Fingas & Brown 2007).

(ii) SLEAF (Scanning Laser Environmental Airborne Fluoroscensor) contém um laser XeCl / excimer (308 nm/100mJ/pulso) e detector que cobre o intervalo de 330 a 610 nm. Este sensor, quando aeroportado, cobre área aproximada de 50 m por 25 a 100 m e permite detecção e avaliação do tipo de óleo.

(iii) LIF-LIDAR (*Laser Induced Fluorescence – Light Detection And Ranging*) da PUC. O LIDAR-PUC foi desenvolvido a partir de uma cooperação desta Universidade com a Academia de Ciências da Rússia. Este fluoroscensor tem como fonte de radiação o segundo harmônico (532nm) de um laser pulsado de Nd-YAG (mais detalhes em Barbosa *et al.* 2005)



**Fig. 3. (a)** Espectros de fluorescência induzida a laser medidos em simulação de vazamento com 10 m<sup>3</sup> de óleo cru e com 308 nm de excitação **(b)** Espectro de Fluorescência da água com excitação em 308 nm. Figuras adaptadas de Lennon *et al.* (2006) e Hengstermann & Reuter (1990).

### Vantagens

Trata-se de uma ferramenta bastante sensível que permite detecção de filmes finos de óleo (<1 µm) no oceano, estimativa de espessuras de filmes, bem como a caracterização qualitativa do óleo. Atualmente, é o único sensor que permite detecção de óleo no gelo ou neve com confiança.

## *Desvantagens*

A primeira e maior desvantagem é que este tipo de sensor é somente aerotransportado. Ademais, é grande, pesado, requer aeronaves delicadas e tem maior custo.

### **2.2.2 Ótico**

Os sensores passivos óticos captam e registram a radiação refletida ou emitida por um alvo em superfície que está susceptível a incidência da radiação solar e/ou tem temperatura maior que 0 K.

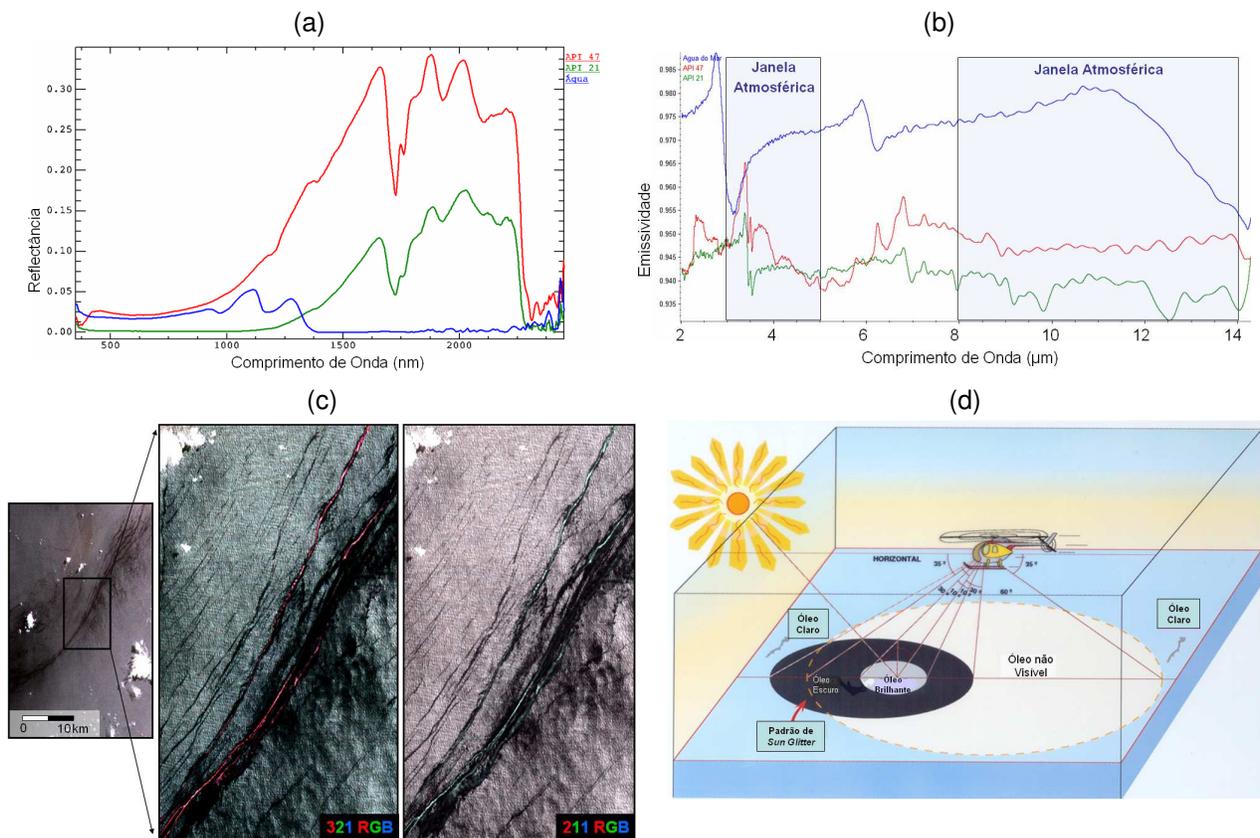
A possibilidade de detecção ou monitoramento de vazamentos/exsudações de óleo é condicionada a diversos fatores e habilidades dos sensores óticos (Berry & Proust 1999, Tseng & Chiu 1994, Otrembra & Piskozub 2004, Almeida-Filho *et al.* 2005, Bentz 2006, Lammoglia & Souza Filho 2009a, 2009b, 2010a) tais como:

- (i) diferentes respostas espectrais do óleo e da água no intervalo de 0,4 -2,5  $\mu\text{m}$  (**Fig. 4a**) ou 3-14  $\mu\text{m}$  (**Fig. 4b**);
- (ii) possibilidade de exclusão de origem biogênica/fitoplânctos para o óleo (**Fig. 4c**);
- (iii) características do sensor e geometria de imageamento (ângulo de incidência, resolução espacial e espectral, largura da banda, dentre outros);
- (iv) condições de irradiação solar (ângulo zenital solar e azimute solar) (**Fig. 4d**);
- (v) condições meteorológicas e ambientais (i.e. velocidade do vento);
- (vi) aparência e espessura do óleo a depender da qualidade do óleo e do tempo e expressão da exsudação.

#### *2.2.2.1 UV-VIS-NIR-SWIR (0,35-2,5 $\mu\text{m}$ )*

O óleo tem reflectância maior na região do ultravioleta (0,32 - 0,38  $\mu\text{m}$ ), tal qual permite a detecção de filmes bastante finos (<0,1  $\mu\text{m}$ ); no entanto, não superiores a 10  $\mu\text{m}$  (Gruner *et al.* 1991). No intervalo do visível (~ 400 - 700 nm) o óleo tem maior reflectância que a água; entretanto, não mostra feições espectrais diagnósticas. Segundo Fingas & Brown (2001) esse intervalo é tradicionalmente utilizado apenas para documentação de exsudações. Em contrapartida, Svejkovsky & Muskat (2006), mostraram ser possível não só a detecção de óleo sobre a água com sensores multiespectrais de UV-VIS aeroportados, mas também a detecção da espessura do óleo entre 1  $\mu\text{m}$  (*sheens*) e 0,5 mm. Esses autores ressaltam que os algoritmos utilizados precisam considerar não só as diferenças de

qualidade entre os óleos (leves/pesados), mas também as condições de iluminação e coloração da água.



**Fig. 4.** Curvas espectrais de (a) reflectância (400-2500 nm) e (b) emissividade (2-14  $\mu\text{m}$ ) medidas em laboratório para duas amostras de petróleo: API 47 (vermelho) e API 21 (verde), bem como da água do mar (azul). No gráfico estão ressaltadas as principais janelas atmosféricas. Notar que o espectro de água do mar inclui feições dos sais presentes na água (1190 nm). (c) Cenas ASTER para o litoral do Rio de Janeiro sobre a área da bacia de Campos. O óleo de origem biogênica pode ser identificado pela assinatura espectral de biomassa, ou seja, verde em composição 211 e cor vermelha em composições 321 deste sensor. Fonte Lammoglia & Souza Filho 2009b. (d) aparência do filme do óleo sobre a água a depender da iluminação solar, posição e ângulo zenital do sensor. Notar que quando o ângulo zenital do sensor é menor que  $55^\circ$  (e.g. ASTER/Terra), a detecção e aparência do óleo sobre a água é dependente do padrão de *sun glitter*. Fonte Berry (2006).

As condições de iluminação e agitação da água devem ser consideradas para este tipo de sensor, uma vez que as imagens de reflectância podem ser dominadas pela reflectância das facetas individuais das ondas (*highlights* ou padrão de *sun glitter*). O contraste óleo-água pode ser observado em imageamentos com grandes ângulos zenitais; no entanto, para ângulos menores, próximos do nadir, é preciso confiar no cone de reflexão do padrão de *sun glitter* (Fig. 4d) (Berry & Proust 1999, Berry 2006).

No intervalo do NIR-SWIR (700 – 2500 nm) são observadas feições diagnósticas de petróleo que podem ser utilizadas para detectá-los e caracterizá-los qualitativamente (**Fig. 4a**) sobre a água do mar ou emulsificado. Essas feições espectrais são observadas quando o filme de óleo tem espessura maior ou igual a 20 µm, no caso de óleos viscosos; a observação das feições espectrais de óleos menos viscosos requer maiores espessuras (Lammoglia & Souza Filho 2009a, 2010a).

Considerando as respostas espectrais das diferentes qualidades de hidrocarbonetos, alguns trabalhos indicam possibilidades de diferenciação entre óleos leves e pesados (e.g. Lennon 2006, Wette *et al.* 2009). Publicações recentes indicam também ser possível a determinação do grau API e componentes SARA (hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) remotamente, a partir de diferentes sensores (i.e. multiespectrais e hiperespectrais) (Lammoglia & Souza Filho 2010, em preparação).

Os sensores orbitais (ver **Tabela 2**) IKONOS, Quickbird e SPOT, de alta resolução espacial e baixa resolução espectral, bem como os sensores multiespectrais ETM+ / Landsat e o WFI, CCD e IRMSS / CBERS (Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres) podem ser utilizados para documentação de hidrocarbonetos sobre a água e podem indicar origem biogênica ou mineral para o óleo (e.g. Al-Ghunaim *et al.* 1992, Melsheimer & Keong 2001).

Os sensores multiespectrais orbitais *Advanced Land Imager (ALI)/EO-1* e *ASTER/Terra (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer Imagery)*, bem como os sensores aeroportados *HSS (Hyperspectral Scanner System)*, *AISA (Airborne Imaging Spectrometer for Application)* e *AIRIS (Airborne Visible/Infrared Imaging Spectrometer)*, além de serem utilizados para detecção do óleo mineral, podem dar indicações da qualidade do óleo (i.e. leve, pesado) (e.g. Lammoglia & Souza Filho 2010).

Alguns sensores oferecem ângulos diferentes de imageamento para uma mesma área, tal como o sensor *ASTER* e o sensor *MISR (Multi-angle Imaging SpectroRadiometer)*. Este diferencial permite que os contrastes de reflexão e influência do padrão de *sun glitter* possam ser melhor estudados para iluminação e geometria de imageamento de cada cena a ser utilizada (e.g. Chust & Sagarminaga 2007).

Os sensores hiperespectrais, tal como o orbital *Hyperion/EO-1* ou os aeroportados *AVIRIS*, *HyMap*, *ProspectTIR* e *AISA*, oferecem grande potencial para detecção e caracterização da qualidade do óleo (i.e. leve, pesado, aromáticos, asfaltenos) uma vez que sua alta resolução espectral permite avaliação da composição química dos mesmos. Estes sensores (e.g., *AVIRIS*), particularmente pela sua cobertura na região do espectro entre 2200

e 2340 nm, permitem também a detecção de plumas de metano sobre regiões com vazamentos de hidrocarbonetos (e.g. Leifer *et al.* 2006). Roberts *et al.* (2010) demonstraram a possibilidade de mapear CH<sub>4</sub> emitidos pelas exsudações de Santa Barbara - EUA (Coal Oil Point) com dados do sensor AVIRIS.

### *Vantagens*

Os dados óticos neste intervalo do espectro-eletromagnético permitem a diferenciação de óleo biogênico de óleo mineral. Além disso, sensores com alta resolução espectral permitem a diferenciação da qualidade química (i.e. leves, pesados) do óleo sobre a água ou emulsificado.

### *Desvantagens*

Os sensores passivos neste intervalo do espectro eletromagnético estão sujeitos às flutuações do tempo (i.e. presença de nuvens, velocidade do vento, padrão de *sun glitter*) e só podem registrar informações durante o dia.

#### *2.2.2.2 TIR (3-14 μm)*

Entre 3-14 μm são observadas diversas feições espectrais diagnósticas de hidrocarbonetos (**Fig. 4b**). No entanto, entre 8-12 μm (janela atmosférica) não são observados mínimos ou máximos de emissividade diagnósticos da água ou do óleo. Observa-se apenas que nesse intervalo a emissividade da água (0,993) é maior que a emissividade do óleo (0,972) (Buettner & Kern 1965). O petróleo, devido às suas propriedades físico-químicas, apresenta maior variação da temperatura entre o dia e a noite do que a água (Sabins 1996, Grierson 1998, Cai *et al.* 2007). Grierson (1998), com auxílio de um sensor aeroportado, mostrou que, à noite, quando a diferença de temperatura entre o filme de óleo e a água se iguala, a detecção dos filmes de óleo é possível (8-12 μm) devido à diferença de emissividade entre a água e o óleo.

A literatura indica que os sensores termais podem ser utilizados para estimativas de espessura de filmes de óleo sobre água (e.g. Davies *et al.* 1999). Alguns autores indicam que é possível detecção de filmes de óleo com espessura mínima em torno de 10 μm (Trieschmann *et al.* 2001) ou entre 20 e 70 μm (Fingas & Brown 1997). Tseng & Chiu (1994) relatam que a temperatura aparente da superfície com óleo de espessura maior que 500 μm é de 2 a 4 graus mais alta que a temperatura aparente da água. Essa variação deve-se à

**Tabela 2 Características de sensores óticos em operação**

Sensores		Sensor/Satélite	Resolução Espectral	Resolução espacial (m)	Resolução Temporal (dias)	Área da Faixa (km)
Orbitais	Multiespectral	<b>ETM+/LandSat</b>	0,45 – 0,51; 0,52 – 0,60; 0,63 - 0,69; 0,77 - 0,90; 1,55 - 1,75; 2,07– 2,35; 10,31 – 12,36 $\mu\text{m}$	30 a 60	16	185 x 185
		<b>ASTER/Terra</b>	0,52-0,60; 0,63-0,69; 0,78-0,86; 1,60-1,70; 2,15-2,19; 2,19-2,23; 2,24-2,29; 2,30-2,37; 2,36-2,43; 8,12-8,48; 8,48-8,83; 8,93-9,28; 10,25-10,95; 10,95-11,65 $\mu\text{m}$	15 a 90	>16	60 x 60
		<b>AVHRR 3/NOAA</b>	1 VIS, 1 NIR, 3 TIR	1000	1	2700
		<b>MODIS/Terra</b>	35 bandas vis, nir, swir e termal	250, 500 e 1000	1 a 2	2330
		<b>Ikonos</b>	0,45 - 0,52; 0,52 - 0,60; 0,63 - 0,69; 0,76 - 0,90 $\mu\text{m}$	até 0,85	1,5	13 x13
		<b>BGIS 2000 / Quickbird</b>	0,45 - 0,52 ; 0,52 - 0,60 ; 0,630 - 0,69 $\mu\text{m}$	0,61 a 2,8	1 a 3,5	16,5 x 16,5
		<b>HRG, HRS, Vegetation 2 /SPOT-5</b>	HRG 0,48 - 0,71 ; 0,50 - 0,59 ; 0,61 - 0,68; 0,78 - 0,89; 1,58 - 1,75 $\mu\text{m}$ . HRS 0,49 - 0,69 $\mu\text{m}$ . Vegetation 0,43 - 0,47 ; 0,61 - 0,68 ; 0,78 - 0,89; 1,58 - 1,75 $\mu\text{m}$	5 a 1000	26	60 x 60 a 2250
		<b>CCD, IRMS e WFIS/CBERS</b>	CCD 0,51-0,73 ; 0,45-0,52 ; 0,52-0,59 ; 0,63-0,69 e 0,77-0,89 $\mu\text{m}$ . IRMS 0,5-1,1 ; 1,55 – 1,75 ; 2,08 – 2,35 e 10,40 – 12,50 $\mu\text{m}$ . WFIS 0,63 – 0,69 e 0,77 – 0,89 $\mu\text{m}$	20, 80 e 260	2 a 5	113, 120 e 890
		<b>MIRS/Terra</b>	0,45, 0,56, 0,67 e 0,87 $\mu\text{m}$	250 a 1100	360	275 a 300
	<b>ALI/EO-1</b>	0,43– 0,45 ; 0,45– 0,51 ; 0,42 – 0,60 ; 0,63– 0,69 ; 0,77– 0,80 ; 0,84– 0,89 ; 1,2–1,3 ; 1,55– 1,75 ; 2,08– 2,35 $\mu\text{m}$	30	16	37	
	Hyperspectral	<b>Hyperion/EO-1</b>	220 bandas contíguas entre 0,4 e 2,5 $\mu\text{m}$	30	16	7,5 x 100
<b>CHRIS/PROBA</b>		62 bandas contíguas entre 0,44 e 1,03 $\mu\text{m}$	25- 50	14	19 x 19	

Aeroportados	Multiespectral	<b>HSS</b>	50 canais entre VIS e o TIR. 12 no VIS, 8 no NIR, 17 no SWIR e 13 canais no TIR	Dependente dos parâmetros de voo
		<b>AISA Eagle e Hawk</b>	244 bandas entre 0,4 e 0,97 $\mu\text{m}$ e 254 bandas entre 1,0 e 2,4 $\mu\text{m}$	
	Hiperespectral	<b>AVIRIS</b>	240 bandas entre 0,4 e 2,5 $\mu\text{m}$	
		<b>SEBASS</b>	128 bandas entre 7,8 a 13,5 $\mu\text{m}$ e 3,0 a 5,5 $\mu\text{m}$	
		<b>PROBE-1</b>	128 canais entre 0,4 e 2,45 $\mu\text{m}$	
		<b>CASI, SASI e TASI</b>	CASI - 288 bandas entre 350 e 1050 nm. SASI 100 entre 950 e 2450 nm. TASI 32 entre 8 e 11,5 $\mu\text{m}$ .	
		<b>ProspecTIR</b>	357 canais entre 0,39 e 2,47 $\mu\text{m}$	
		<b>Hymap</b>	128 canais entre 0,44 e 2,54 $\mu\text{m}$	

maior absorção da luz solar pelo óleo em relação à água, a despeito da menor emissividade do óleo. Ademais, os mesmos autores detectaram que as áreas contendo óleo com espessura entre 100 e 300  $\mu\text{m}$  apresentavam temperatura entre 1 e 3 graus mais baixa que a temperatura ambiente. Em contrapartida, segundo Fingas e Brown (2005), o filme de óleo aparece frio quando em espessuras entre 50 e 150  $\mu\text{m}$  e não entre 100 e 300  $\mu\text{m}$ . Como a temperatura cinética do filme de óleo sobre a água varia em função da espessura, os dados remotos no TIR também têm sido utilizados para determinar a espessura relativa do óleo na água (Lehr & Simecek-Beatty 2002, Panova 2005). Os sensores orbitais multiespectrais AVHRR/NOAA (*Advanced Very High Resolution Radiometer*) e ASTER/Terra podem ser utilizados para detecção de manchas de óleo sobre a água (e.g. Tseng & Chiu 1994, Lammoglia & Souza Filho 2009b). Na atualidade, o sensor ASTER oferece dados com maior resolução espectral e espacial no termal para nível de coleta orbital. Sensores com melhor resolução espectral (i.e. hiperespectrais) e espacial são aeroportados, tal como SEBASS, Hymap e TASI. Os últimos podem ser utilizados para detecção do óleo durante o dia ou noite, além de eventualmente permitirem indicações da qualidade do óleo, como indicado por Lammoglia & Souza Filho (2009b).

Pesquisas e sensores desenvolvidos recentemente procuram integrar as informações obtidas com dados do VIS – NIR –SWIR e TIR, tal como trabalho apresentado por Cudahy

(2007) com o sensor perfilador OARS (Hausknecht *et al.* 2001). Nesse trabalho, objetivando diferenciar feições biogênicas de feições minerais, o pesquisador compara geograficamente feições indicativas da presença de algas detectadas a partir de dados do VIS com detecção de emissões de gases de metano, bem com variações de temperatura da água a partir de dados do intervalo termal .

### *Vantagens*

A detecção *offshore* de petróleo com sensores óticos no intervalo do termal do espectro-eletromagnético está em pleno desenvolvimento, inclusive impulsionada pelo aumento do número de sensores aeroportados de alta resolução neste intervalo. Apesar de passivos, estes sensores podem ser utilizados à noite.

### *Desvantagens*

A detecção de filmes de óleo está sujeita e pode ser confundida com variações na temperatura cinética do mar por outros fenômenos (i.e. frentes oceânicas, *weeds*); além disso, a detecção de emulsões (70% água) é limitada (Goodman 1989, Salisbury *et al.* 1993, Fingas & Brown 2001, Samberg 2005). Entre 8-12  $\mu\text{m}$  não são observados mínimos ou máximos espectrais de alto contraste, mas apenas um patamar constante de emissividade para a água e óleo, sendo a emissividade do óleo menor que da água. Há apenas um sensor multiespectral de razoável resolução espacial em nível orbital atuante (ASTER) e os dados *offshore* de oceano tendem a apresentar muitos ruídos.

### **2.2.3 Radiômetro de Microondas**

O radiômetro de microondas (MWR) é um sensor passivo de microondas que registra a radiação (cm a mm) emitida pelo oceano e é praticamente independente das condições de tempo (Trieschmann *et al.* 2003). O óleo emite radiação de microondas mais intensamente que a água, de modo que os filmes de óleo no mar se apresentam como pontos brilhantes no oceano escuro, a depender da frequência de microondas, espessura do óleo e estado do oceano. Zhifu *et al.* (2002) efetuaram experimentos com MWR com vários tipos de óleo e em diferentes espessuras. Estes autores observaram que o sensor pode funcionar como ferramenta para medida da espessura e estimativa do volume do óleo. Vários radiômetros de microondas operando em frequências diferentes são utilizados para estimativa da espessura

do óleo, por exemplo, entre 0,05 e 2,5 mm (Trieschmann *et al.* 2001) ou entre 0,05 e 5 mm (Samberg 2005, Zielinski 2006). A confiabilidade dos resultados está estreitamente relacionada à resolução dos mesmos.

Os radiômetros de microondas passivos em operação incluem o TMI (TRMM Microwave Imager), lançado em 1997 a bordo do satélite TRMM (Tropical Rainforest Measurement Mission), e o AMSR (Advanced Microwave Scanning Radiometer), a bordo do satélite Aqua, da missão EOS. Ambos são bastante utilizados para avaliação da temperatura da água e rugosidade do mar. O sensor aeroportado AMR-OS (*Airborne Microwave Radiometer*), tal como indicado por Zhifu *et al.* (2002), pode ser utilizado para detectar manchas de óleo na água, mesmo que com a presença de nuvens. As publicações ressaltam a necessidade de melhorar a resolução das imagens para que os resultados sejam mais confiáveis.

### *Vantagens*

Praticamente não está sujeito às condições de tempo. Sensores com grande potencial ainda a ser explorado, principalmente para avaliação da espessura dos filmes de óleo.

### *Desvantagens*

Materiais biogênicos podem produzir sinais similares ao óleo mineral. É necessária calibração cuidadosa para determinação do volume. Para óleos muito espessos ou emulsificados a área do filme de óleo pode ser determinada, porém a espessura precisa ser resolvida por outros métodos, como por exemplo, de campo.

## **2.2.4 Radar**

Os Radares (*RA*dio *D*etection *A*nd *R*anging) são sensores ativos que operam na porção da microondas do espectro-eletromagnético. Os radares podem ser separados do tipo *Sideward Looking Airborne Radar* (SLAR) ou *Sintetic Aperture Radar* (SAR). O primeiro tem custo menor e é utilizado para sensoriamento remoto aeroportado; no entanto, o último tem resolução melhor espacial e gama de medidas. Como já mencionado, o óleo na água amortece as ondas capilares (efeito “*damping*”). Conseqüentemente, há redução do retro-espalhamento, uma vez que estas ondas são as principais responsáveis pelo espalhamento difuso dos pulsos incidentes dos radares. Assim, as manchas de óleo em superfície

aparecem, nas imagens de radar, com tonalidade mais escura que a da água no seu entorno (Miranda *et al.* 2004, Almeida-Filho *et al.* 2005, Leite & Souza Filho 2009).

Os sensores que operam nas microondas são comumente utilizados para monitoramento remoto da poluição nos oceanos, pois suas capacidades independem da hora do dia e da ausência de nuvens. O uso subordinado de imagens de radar de sensores aeroportados, em relação às imagens orbitais, deve-se à cobertura de áreas mais restritas e ao alto custo. Enquanto os dados orbitais são utilizados como um “primeiro sinal” de óleo sobre a água, os dados aeroportados têm foco na busca da fonte de poluição e na qualidade de óleo (Brekke & Solberg 2005). Gases são mapeados com dados SAR apenas em situações raras quando há associação com a fase condensada.

A detecção das manchas de óleo por este sistema de sensores é condicionada pela frequência do radar, o ângulo de incidência, propriedades dielétricas, resolução espacial, condições ambientais e expressão superficial dos vazamentos (Almeida-Filho *et al.* 2005, Bentz 2006). Diferentes radares operam em diferentes comprimentos de onda (i.e. Banda X (2,4 a 3,75 cm), C (3,75 a 7,5 cm), S (7,5 a 15 cm), L (15 a 30 cm) e P (30cm a 100 m). Sabendo que rugosidade refere-se a irregularidades de uma superfície em escala proporcional ao comprimento de onda utilizado, o radar mais apropriado à detecção de manchas no oceano (i.e. variações de rugosidade) depende também das condições do mar (i.e. velocidade do vento). Trabalhos sugerem que a banda C – HH, tal como dados coletados com o RADARSAT-1 e RADARSAT-2, proporcionam resultados ótimos na delimitação das manchas de óleo sobre a água (Vachon *et al.* 1998, Grade *et al.* 1998, Bentz & Miranda 2001, Bentz 2006). Segundo Girard-Ardhuin *et al.* (2003), a melhor configuração para detecção de óleo sobre a água é com banda C, única polarização VV/SAR, com ângulos de incidência entre 20° e 45°. Entretanto, outros trabalhos sugerem que a banda X oferece resultados melhores em comparação às bandas L e C. Com relação à polarização, sugere-se que a transmissão e recepção vertical (VV) oferecem melhores resultados (Alpers e Hühnerfuss 1989, Madsen *et al.* 1994, Fingas & Brown 1997, Fingas & Brown 2007).

Não são observadas múltiplas reflexões de sinal sobre o oceano, de modo que há pequeno efeito de polarização e, possivelmente, não há expressivo ganho com dados de polarização cruzada (HV/VH). Os dados polarimétricos SAR podem, no entanto, expandir a aplicação de dados SAR para condições ambientais e de ângulos de incidência hoje proibitivas (Robinson 1994, Fortuny-Guasch 2003).

Dentre os satélites que carregam sensores de abertura sintética (SAR) utilizados para detectar exsudações de óleo pode-se citar: (i) SEASAT (anos de operação: 1978-1978) Banda L/ polarização HH, (ii) ALMAZ-1 (1991-1992) S/HH, (iii) ERS-1 (1991-1996) C/VV, (iv) ERS-2 (1995-presente) C/VV, (v) RADARSAT-1 (1995-presente) C/HH, (vi) ENVISAT/ASAR (2002-presente) C/HH+VV, HH+HV e VV+VH com resolução de 30 x 30m, (vii) RADARSAT-2 (2007-presente), C/ HH, HV, VH, VV, (viii) TERRASAR-X (TERRASAR/2007-hoje), (ix) ORBISAR-1 (ORBISAT), aerotransportado, X e P/HH+HV+VH+VV (Brekke & Solberg 2005, RADARSAT-2 2007, ORBISAT 2009).

Há também o COSMO-SkyMed (*Constellation of Small Satellites for the Mediterranean basin Observation*) da Agência Espacial Italiana (ASI), que é um conjunto de quatro radares, três dos quais lançados até 2008 e o quarto lançado em novembro/2010. O sistema compreende radares de abertura sintética (SAR) de alta resolução operando na banda X com multi-resoluções e multi-polarizações. Este conjunto pode oferecer resolução de até 1 x 1 m<sup>2</sup>, a depender do modo de operação (<https://eopi.asi.it>). Entre 2014 e 2015, está previsto o lançamento da série RADARSAT Constellation, projeto da Agência Espacial Canadense (CSA). Estes sensores darão continuidade ao RADARSAT 2 (banda C) e poderão, a depender do modo de operação, oferecer resolução de até 3 x 3 m ([www.asc-csa.gc.ca](http://www.asc-csa.gc.ca)).

As imagens do satélite ERS-1 estão entre as pioneiras utilizadas no monitoramento de vazamentos de óleo no mar na década de 90. As imagens do RADARSAT-1 e ENVISAT são atualmente amplamente utilizadas para este fim. A sensibilidade da banda C para pequenas rugosidades e as geometrias de visada lateral tornam os dados do RADARSAT-1, segundo Miranda *et al.* (2004), ideais para detecção de óleo no mar.

O mais promissor dado disponível a partir de dezembro de 2007 é o do RADARSAT-2, que compreende imageamentos com frequência de banda C (5,4 GHz) à direita ou a esquerda de sua trajetória, o que permite aumento do tempo de re-visita e maior eficiência no monitoramento da superfície (RADARSAT-2 2007). Além disso, apresenta alta resolução (3 a 100 m) e flexibilidade na seleção de opções de polarização. Dentre os satélites/radares em fase de planejamento, o que mais interessa ao Brasil é o MAPSAR L/ polarimétrico.

### *Vantagens*

Os radares são ferramentas importantes para monitoramento de óleo na água, uma vez que são os únicos sensores que podem ser utilizados para avaliação de áreas grandes,

à noite e através de nuvens ou fumaça (Fingas & Brown 2001). São utilizados amplamente para monitoramento dos oceanos e os avanços com dados polarimétricos são promissores.

### *Desvantagens*

Diversos fenômenos meteo-oceanográficos e a presença de quaisquer substâncias que alterem a tensão superficial marinha podem produzir feições escuras nas imagens, semelhantes às produzidas por óleo; tais como óleo biogênico (produzidos por peixes e pelo plâncton), floração de algas, concentração fitoplanctônica, calmaria de ondas atrás de porção emersa ou de alguma estrutura, platô glacial, águas mais frias e densas, vórtices, divergências, células de chuva associadas a movimentos convectivos das massas de ar, rastros de navios, bem como outros tipos de poluentes marinhos na forma de filmes superficiais (Lichtenegger 1994, Staples & Hodgins 1998, Fingas & Brown 2001, Lehr & Simecek-Beatty 2002, Silva 2003, Brekke & Solberg 2005, Bentz 2006, Chust & Sagarminaga 2007). Além disso, ventos fracos ou fortes impossibilitam o uso dos radares. Os valores limites apresentados na literatura variam entre 1,2 e 3 m/s para fracos e entre 6 e 14 m/s para fortes (Berry & Prost 1999, Litovchenko *et al.* 1999, Fingas & Brown 2007). Para auxiliar na interpretação das imagens SAR e excluir falsos alvos são necessárias associações com outras informações ambientais, tais como temperatura da superfície oceânica, temperatura do topo de nuvens, velocidade e direção do vento, concentração de clorofila-a e regime tidal (Silva 2003). Atualmente, não há um algoritmo de processamento que possibilite detecção de vazamentos no mar com alto nível de confiança. Assim, é de praxe avaliação visual dos dados antes de serem enviados aviões para melhor avaliação das áreas (Brekke & Solberg 2005).

### **2.2.5 Híbrido**

Cada um dos sensores acima expostos apresenta pontos positivos e negativos na detecção de manchas causadas por exsudações ou vazamentos no mar. Um modo de minimizar as deficiências de cada um dos sistemas é usar, concomitantemente, diferentes sensores. Esta tendência é explorada por alguns sistemas em operação ou com início de operação previsto para os próximos anos:

### 2.2.5.1 ALOS

Lançado em 2006 pela JAXA (JAPAN Aerospace EXploration Agency) e JAROS (Japan Resources Observation System Organization), o satélite ALOS possui três instrumentos: 1) um sensor para geração de modelos digitais de elevação (PRISM); 2) um sensor operando no visível e infra-vermelho próximo (AVNIR); 3) um SAR polarimétrico (Synthetic Aperture Radar) operando em banda L (PALSAR) com resolução no modo fine de 7m e 100 m no modo ScanSAR.

### 2.2.5.2 NASA AOL3

Desde 1977 a NASA desenvolve o “Airborne Oceanographic Lidar (AOL)” e a versão atual é o AOL3 que contém fluorosensor de laser e um radiômetro no infravermelho para avaliação da temperatura do oceano. Este sensor pode ser aeroportado e permite avaliação de clorofila e phycoerythrin em fitoplânctons, matéria orgânica (chromophoric dissolved organic matter CDOM), espessura e tipo de óleo (Samberg 2005).

### 2.2.5.3 Optimare/ Sistema Medusa

São aeronaves compostas por um conjunto de sensores aeroportados de monitoramento oceânico, a maioria deles produzidos pela OPTIMARE. Este sistema pode incluir os seguintes sensores: (i) radar aerotransportado de visada lateral SLAR / banda X), (ii) scanner IR/UV, (iii) VIS liner scanner, (iv) radiômetro de microondas, com capacidade para mapear camadas de óleo com espessura entre 0,05 e 3 mm, (v) fluorosensor de laser (laser fluorosensor light - LFS), (vi) fluorosensor de laser imageador (image airborne laser fluorosensor - IALFS). Com o conjunto destes sensores, é possível classificar, mapear, quantificar, visualizar e documentar a mancha no mar. Ademais, é possível interligar este sistema MEDUSA com uma ferramenta em software denominada *Spill Scene Analysis System* (OSSAS), a qual permite análise automática da mancha e extração de informações, como mapa da mancha. Segundo informações da empresa ([www.optimare.de](http://www.optimare.de)), este conjunto de sensores já foi utilizado para compor aeronaves alemãs, espanholas e portuguesas de monitoramento marítimo.

## 2.3 Discussão & Tendências

Um resumo das vantagens e desvantagens dos sistemas sensores para detecção de hidrocarbonetos sobre a água pode ser observado na **Tabela 3**.

Os sensores orbitais, que possibilitam visão sinóptica de áreas extensas, facilitam a detecção e monitoramento das exsudações marinhas; no entanto, sua resolução temporal não permite detecção de vazamentos em tempo real. Em paralelo, a cobertura do oceano com sensores aerotransportados, além de apresentar custo alto, registra áreas menores e apenas quando o sobrevôo é contratado.

A resolução espacial dos produtos, em conjunto com a área de imageamento dos sensores, é um desafio ao sensoriamento remoto orbital, pois os vazamentos sobre a água tendem a se apresentar como estreitas faixas (~10 metros) na direção do vento, porém com vários quilômetros de extensão. Expressivo sucesso vem sendo obtido com uso de dados de radares orbitais, principalmente quando integrados com outros tipos de dados de sensoriamento remoto, buscando amortecer a detecção de “falso-positivos”.

Atualmente não há um sistema único, eficiente e acessível de mapeamento remoto e caracterização das exsudações *offshore* com imagens orbitais. Com o advento do sensor multiespectral ASTER, pela primeira vez na história do sensoriamento remoto orbital ótico, foi possível o acesso a dados multiespectrais também no TIR com razoável resolução espacial (90m) e cobertura global. Entretanto, a partir de 2010 tal sensor apresenta problemas em algumas bandas do SWIR. Em paralelo, o lançamento do RADARSAT II se coloca como um expressivo avanço para detecção e monitoramento de vazamentos por sistemas de sensores orbitais ativos.

Pesquisas e intenso desenvolvimento têm sido observados no que tange os sensores e dados hiperespectrais, para ambos os intervalos do VNIR-SWIR e TIR. Sucesso na distinção de assinaturas espectrais das diferentes qualidades de óleo e a determinação do grau API dos mesmos já foram alcançados (e.g. Lammoglia & Souza Filho 2010). Concomitantemente, diversos sensores óticos e radares orbitais e aeroportados passarão a operar em breve (e.g. EnMAP , MAPSAR) o que sugere o grande potencial e expansão do uso desses dados.

Além do desenvolvimento de sensores, de igual importância é o desenvolvimento de algoritmos de processamento dos dados produzidos pelos mesmos. Os algoritmos aplicados aos dados de radar são foco atual de diversos estudos com o objetivo não só de automatizar a detecção de vazamentos, mas também de diferenciar óleos biogênicos e óleos minerais (e.g. Bentz 2006). Algoritmos recentes de discriminação de óleo se baseiam nas diferenças de assinaturas de multi-frequência e multi-polarização dos dados SAR (e.g. Gade *et al.* 1996, Maio *et al.* 2001).

**Tabela 3. Comparação entre os sistemas sensores utilizados para detecção de vazamentos offshore.**

Tipo de dado		Funcionamento	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Ativo	<b>Fluorosensor</b>	Sensores de fluorescência a laser	Capacidade de detecção e classificação do óleo; independe das condições de tempo	Somente aeroportado, alto custo	LURSOT, SLEAF, MEDUSA
	<b>Radar</b>	RADio Detection And Ranging - que operam na porção das microondas	Independe das condições de tempo, dia/noite	Ventos acima de 14 m/s ou abaixo de 1,2m/s impossibilitam seu uso, dificuldade para diferenciar falso- positivos	Radarsat-1 Radarsat-2
Passivo	<b>Ótico (VIS-NIR-SWIR)</b>	Detecta radiação refletida (0,4 - 2,5 $\mu\text{m}$ )	Permite diferenciação de óleos biogênicos de óleo mineral; sensores hiperspectrais permitem "análises químicas" dos alvos	Estão sujeitos às flutuações do tempo (i.e. nuvens, vento, <i>sun glitter</i> ); atuação somente durante o dia	Hyperion, AVIRIS, ProspecTIR
	<b>Ótico (TIR)</b>	Detecta radiação termal (temperatura e emissividade) (3-25 $\mu\text{m}$ )	Bons para detectar espessuras relativas de óleos	Ressurgências e efeitos oceanográficos podem interferir; não são observadas feições espectrais diagnósticas de óleo entre 8 – 12 $\mu\text{m}$	ASTER, SEBASS
	<b>Radiômetro de Microondas</b>	Registra a radiação de microondas emitida pelo oceano	Mede a espessura e volume do filme de óleo; praticamente independente das condições de tempo	Materiais biogênicos podem produzir sinais similares ao óleo mineral	AMR-OS

(Fonte: Berry & Prost 1999, Trieschmann *et al.* 2001, CEDRE 2004, Brekke & Solberg 2005, Berry 2006)

Fingas & Brown (2007) e Jha *et al.* (2008) discutem que os fluorosensores a laser são atualmente os melhores sensores para detecção de vazamentos, pois permitem sua detecção e classificação sobre qualquer superfície e operam durante o dia e a noite. No entanto, esses autores ressaltam que nenhum sensor oferece todas as informações necessárias concomitantemente.

Atualmente a detecção e caracterização mais completa dos vazamentos na água são obtidas com a integração de informações oriundas de diferentes sensores ou de sensores híbridos. Um exemplo é caso do grupo alemão de Vigilância Aérea (*German aerial surveillance*) que possui aeronaves (DO 128) que contêm a bordo: (i) dados SLAR (banda X) para localizar descargas de óleo, (ii) scanners de infravermelho e ultravioleta (IR/UV) para quantificar a extensão do filme, (iii) um radiômetro de microondas (MWR) para quantificar a espessura de óleo (entre 0,05 mm a 3 mm) e (iv) um sensor de laser-fluorescência (LFS) para classificação do tipo de óleo e avaliação de sua espessura (Trieschmann *et al.* 2003, Brekke & Solberg 2005).

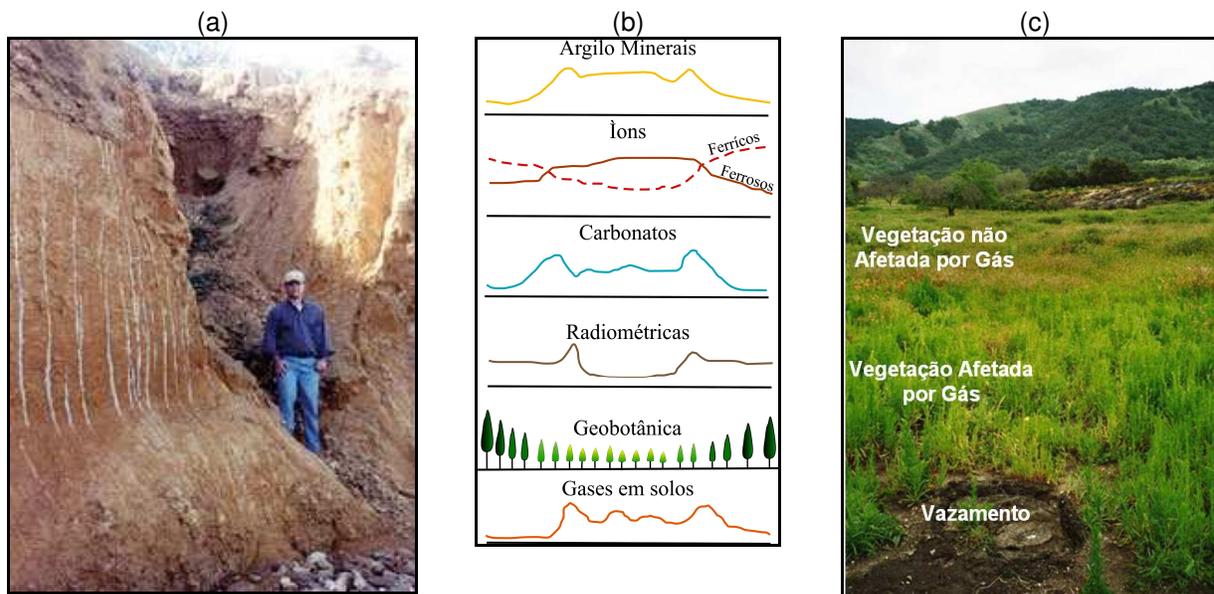
### **3. Vazamentos e Exsudações *Onshore***

#### **3.1 Introdução**

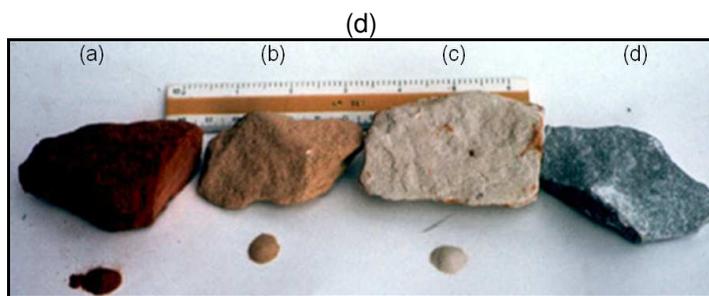
Exsudações e/ou vazamentos de hidrocarbonetos (HCs) gasosos ou líquidos podem ocorrer em áreas continentais. Os HCs líquidos são mais facilmente observados em superfície e detectados com base na curva espectral diagnóstica de hidrocarbonetos. Os HCs gasosos podem ser detectados diretamente apenas em situações extremas; no entanto, esses gases produzem uma série de alterações em rochas, solos e vegetação (e.g., Schumacher 1996, Oliveira 1998) que podem ser utilizadas como guias de detecção.

A detecção indireta de vazamentos e/ou exsudações de HCs por sensoriamento remoto é guiada pelas alterações mineralógicas e geobotânicas resultantes da interação dos mesmos com a coluna estratigráfica. As alterações incluem: (a) alterações microbiológicas que resultam em precipitação de sílica em *hot springs*, óxido de ferro, fosfatos, carbonatos e sulfetos (i.e. pirita, pirrotita e magnetita); (b) alterações mineralógicas resultam na formação de carbonato (i.e. calcita e siderita), sulfetos (i.e. pirita, pirrotita, marcasita, galena, esfalerita), argilo-minerais (i.e. caulinita), uranita e minerais magnéticos (i.e. magnetita, pirrotita, greingita) e na descoloração (*bleaching*) de rochas e solos vermelhos; (d) alterações bioquímicas e geobotânicas: raquitismo da vegetação; mudança nas estruturas das folhas, associada à variação na sua coloração; quedas de folhas; menor densidade de plantas e até morte de certas espécies; (e) alterações geomorfológicas: geração de alto topográfico e halo em torno do conduto da exsudação; (f) outras alterações: acumulação de 'crosta de parafina', de elementos (metais) traço, de hélio e radônio, além de alterações das propriedades

sísmicas próximas a superfície (**Fig. 5**) (Donovan *et al.* 1979; 1986, Thompson *et al.* 1994, Schumacher 1996, Oliveira 1998, Van der Meer *et al.* 2002, Everett *et al.* 2002, Van der Werff & Lucieer 2004, Noomen 2007).



**Fig. 5.** (a) O efeito da alteração de hidrocarbonetos não é sempre sutil, tal como pode ser observado na foto de uma área na costa da Venezuela, em que o efeito “bleaching” ao longo das fraturas é destacado. Fonte: Everett *et al.* 2003. (b) Alterações morfológicas, geobotânicas e mineralógicas produzidas pela presença de hidrocarbonetos no solo. Adaptado de Van der Werff & Lucieer (2004). (c) Foto de Noomen *et al.* (2003) de um ponto de vazamento de HCs e seu efeito na vegetação.



**(d)** (a) Exemplo de *redbed* (arenito) de idade Permiana; (b) mesmo material que sofreu o processo de descoloração para amarelo-marrom através da conversão do cimento de óxido de ferro para óxido de ferro hidratado; (c) gipso (sulfato de cálcio hidratado) e (d) calcário (carbonato de cálcio). Ambas as rochas (b) e (c) são as versões alteradas das equivalentes (a) e (d). No campo, rochas alteradas semelhantes podem ocupar extensas áreas. Fonte: [http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect5/Sect5\\_5.html](http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect5/Sect5_5.html).

### 3.2 Técnicas e Sistemas Sensores Disponíveis

#### 3.2.1. Differential Absorption LIDAR (DIAL)

Trata-se de sensor ativo a laser no intervalo do infravermelho utilizado para detectar plumas de HCs gasosos (i.e. metano e etano), com base nas importantes vibrações de estiramento de C-H observadas entre 3 e 3,5  $\mu\text{m}$  ( $3400 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ ). Este sistema gera pulsos (normalmente dois) de laser em diferentes comprimentos de onda que interagem com

o alvo e a energia refletida é registrada pelo sistema. Um dos pulsos tem o comprimento de onda que é absorvido pelo gás de interesse (pulso *on-line*), enquanto o outro pulso tem comprimento de onda que não é absorvido pelo gás (pulso *off-line*). A diferença de energia entre os pulsos que retorna para o sensor pode ser utilizada para calcular a quantidade de gás entre o sensor e o solo (ppm). Um sensor DIAL construído para transmitir e registrar três comprimentos de onda de luz pode ser utilizado para detectar metano e etano simultaneamente (ITT & Coherent Technologies 2008). Por se tratar de um sistema ativo, o mesmo independe das condições de tempo e iluminação – noite/dia.

São possíveis diferentes configurações deste sistema de sensor que pode operar em nível de coleta terrestre ou sub-orbital, as quais são oferecidas por diferentes empresas, como por exemplo:

(i) ANGEL (*Space Systems Airborne Natural Gas Emission Lidar*)

Este sensor aeroportado usa a técnica Lidar de absorção diferencial para fazer medidas espectrais ao longo de dutos. Cada medida inclui três pulsos gerados a taxa de 1.000Hz e de aproximados 3400 nm que são transmitidos e refletidos pelo alvo. Este sistema não permite quantificação dos vazamentos nem avaliação dos dados em tempo real. Segundo os criadores deste sistema, em 1 dia de monitoramento é possível avaliar mais de 1600 km lineares; o percurso de vôo é também filmado.

(ii) ALPIS (*Airborne Pipeline Inspection System*) / LaSen (*Advanced Laser Sensors*).

Este sistema de inspeção opera no intervalo do infravermelho (3 - 5  $\mu\text{m}$ ), é transportado por helicóptero (3-5  $\mu\text{m}$ ). Tal como o sistema ANGEL, o ALPIS é acompanhado de uma vídeo-camera. O sistema LaSen permite avaliação dos dados em tempo real, enquanto o ANGEL não permite.

O departamento de energia dos Estados Unidos (DOE - *U.S. Department of Energy*, 2004), avaliou diferentes sensores e sistemas de sensores para detecção e monitoramento de vazamentos ao longo de dutos. Para esta avaliação, em setembro de 2004, foi montado um duto “virtual” com 12 km de extensão ao longo do qual 15 vazamentos foram simulados. Estes vazamentos diferiam entre si pela concentração de gás, com extremos de 0,028m<sup>3</sup>/hora (1 pé cúbico por hora - scfh) e 140 m<sup>3</sup>/hora (5000 scfh).

Os vazamentos com taxa entre 0,028 e 28 m<sup>3</sup>/hora foram ativados 15 dias antes do experimento, com o objetivo de deflagrar alterações geobotânicas. Em cada dia de experimentos, os vazamentos com taxa igual ou maior que 28 m<sup>3</sup>/hora eram ativados com 30 minutos de antecedência ao sobrevôo pelas empresas e perduravam ao longo do dia. Os

resultados para os dois equipamentos descritos acima, bem como os resultados do sistema RMDL / PSI (*Remote Methane Leak Detector / diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) / Physical Sciences Inc.*) de medidas em nível terrestre, podem ser observados na **Tabela 4**.

Ao longo da semana de monitoramento, o ITT, LaSen e RMDL relataram 92, 45 e 56 pontos de vazamento, respectivamente. No entanto, dentre estes, 79, 11 e 6 eram falsos-positivos, respectivamente. Assim, aproximados 85% dos pontos indicados como vazamentos eram falsos no caso do sistema ITT; no caso do Lasen, 24% eram falso-positivos, e no caso do RMDL 11% eram falso-positivos.

Os resultados indicam que o sistema ITT e LaSen têm capacidade de detecção semelhante; no entanto, o sistema LaSen detectou menos falsos-positivos. O sistema RMDL – com nível de coleta terrestre - mostrou-se superior em situações com menor taxa de vazamento, como também apresentou a menor porcentagem de falso-positivos.

Outro sistema de sensor promissor é o Absorption Gas Imaging (BAGI), que funciona de modo similar ao DIAL/LIDAR, no entanto utiliza apenas um comprimento de onda. Esta técnica ainda está em desenvolvimento, pois alvos de baixa reflectividade ou sombras podem não ser detectados corretamente por este sistema. Ademais, este sistema não permite avaliações de concentração do gás (Kulp *et al.* 1998, Reichardt *et al.* 2002).

### *Vantagens*

A habilidade de fazer medidas diretas de gases, independente da hora do dia e das condições de tempo (Brake 2006). Este tipo de sensor pode ser aeroportado ou utilizado em solo. Atualmente em desenvolvimento, com possibilidades futuras.

### *Desvantagens*

Não é oferecido em nível orbital, o que implica em restrita área imageada e custo alto. Outro ponto importante é que o vento provoca a migração da pluma de gás e aumenta a incerteza dos resultados. Como indicado pelos resultados do DOE - *U.S. Department of Energy* (2004), estes sistemas sensores têm sua eficiência relacionada diretamente à taxa de vazamento dos gases e pode indicar falso-positivos.

### 3.2.2 Ótico

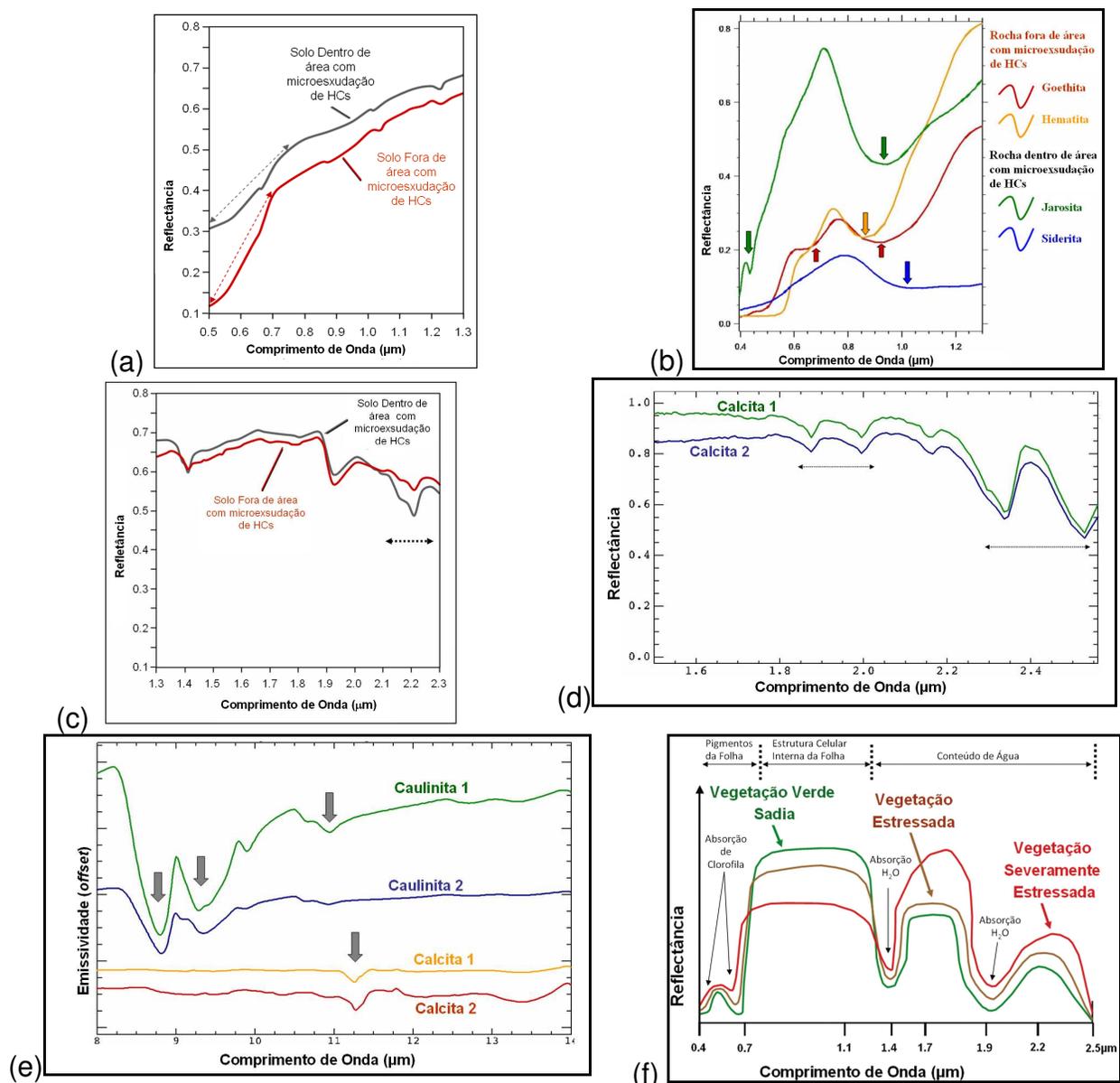
A detecção remota de vazamentos de hidrocarbonetos em terra pode ser direta ou indireta. A detecção direta é guiada pela resposta espectral de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos. Em contrapartida, a detecção indireta é guiada pelas alterações mineralógicas, geomorfológicas ou geobotânicas produzidas pela interação dos HCs com a coluna estratigráfica.

**Tabela 4 Detecção de vazamentos por sensores diferentes em situação hipotética de vazamentos em dutos elaborada pelo U.S. Department of Energy (2004).**

Taxa de Vazamento (m <sup>3</sup> /hora)	ANGEL/ITT (aeroportado)	ALPIS/LaSen (aeroportado)	RMDL/PSI/ (medida em solo)
2,8	sim	sim	sim
0,42	não	não	não
56	sim	sim	sim
28	sim	sim	sim
14	não	sim	sim
28	sim	sim	sim
2,8	não	não	sim
0,28	não	não	sim
14	sim	sim	sim
0,028	não	não	não
140	sim	sim	sim

#### 3.2.2.1 Detecção Indireta

As alterações mineralógicas, geomorfológicas ou geobotânicas causadas pelos hidrocarbonetos podem ser detectadas pela mudança na curva de resposta espectral das superfícies entre 0,35 e 14  $\mu\text{m}$  (**Fig. 6**). A detecção pode ser guiada tanto por dados de reflectância (0,35 – 2,5  $\mu\text{m}$ ) como de emissividade (3 – 14  $\mu\text{m}$ ) dos materiais diagnósticos. Ambos sensores multiespectrais e hiperespectrais podem ser utilizados para este fim. Os sensores hiperespectrais oferecem dados de resolução espectral superior aos dados de sensores multiespectrais para identificação de materiais na superfície. Todavia, diversos trabalhos encontrados na literatura (Almeida-Filho 2001, Everett *et al.* 2002, Almeida-Filho *et al.* 2002, Fu *et al.* 2007, Zhang *et al.* 2007, Lammoglia *et al.* 2007, Souza Filho *et al.* 2008) ratificam o uso de sensores multiespectrais para detecção de alterações ou assembléias minerais, bem como alterações geobotânicas, indicadoras da presença de HCs no solo.



**Fig. 6.** (a) Curvas de comportamento espectral de solos dentro e fora de área de microexsudação de hidrocarbonetos na bacia do Tucano Norte indicando o efeito de *bleaching* na porção do visível do espectro, com decréscimo acentuado do gradiente de reflectância entre o visível vermelho e o visível verde-azul; (b) Comportamento espectral de minerais com feições espectrais diagnósticas no VIS-NIR, que teoricamente podem ser utilizadas para a detecção de microexsudações de HCs, seja pela ausência (goethita; hematita) ou pela presença (siderita; jarosita) em superfície. Fonte dos dados espectrais: biblioteca espectral do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS). (c) Comportamento espectral de solos dentro e fora de área de microexsudação de hidrocarbonetos indicando a maior abundância de caulinita (ou a presença de caulinita com maior cristalinidade) na zona com microexsudação de hidrocarbonetos, marcada pelo evidente 'doublet' centrado em 2,2 μm e pela maior profundidade das feições de absorção nessa região. (d) Comportamento espectral de calcitas que teoricamente estão presentes em zonas com microexsudação de hidrocarbonetos. Notar os picos de absorção no SWIR centrados em 2,34 μm e 2,53 μm. Fonte dos dados espectrais: biblioteca espectral do USGS. (e) Curvas de emissividade da calcita e da caulinita, destacando a feição aguda dos carbonatos em 11,2 μm e feições da caulinita em 8,8 μm, 9,3 μm e 11 μm. Fonte dos dados espectrais: biblioteca espectral da universidade John Hopkins JHU. (f) Comparação de curvas espectrais da vegetação sadia e estressada. Notar que em função da toxidez do solo induzida, por exemplo, pela presença de HCs, pode ocorrer a mudança do comportamento espectral na região do visível de plantas estressadas (devido às modificações no conteúdo de clorofila na planta), mas também e, principalmente, na diminuição da reflectância na região do NIR e no aumento de reflectância da região do SWIR (devido à diminuição de água contida na planta) (Lammoglia *et al* 2007, Souza Filho *et al* 2008).

Os sensores orbitais (**Tabela 3**) IKONOS, Quickbird e SPOT, de alta resolução espacial e baixa resolução espectral podem ser utilizados apenas para mapeamento de óxidos de ferro e vegetação. Já o sensor orbital ETM+ / Landsat com resolução espectral de seis bandas permite mapeamento de óxidos, vegetação e argilo-minerais (e.g. Lammoglia *et al.* 2007). Quando comparado ao sensor ETM+/Landsat, o *Advanced Land Imager (ALI) /EO-1* oferece a mesma resolução espacial, porém melhor resolução no VNIR, tornando-se assim, particularmente apropriado para discriminação de minerais óxidos de ferro (hematita, goetita, jarosita) (Hearn *et al.* 2001). Os sensores orbitais WFI , CCD e IRMSS / CBERS (Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres) podem ser utilizados no mapeamento de feições de óxidos de ferro, bem como argilo-minerais. Ademais, são de origem sino-brasileira e sem custo. O sensor orbital ASTER (*Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer Imagery*) apresenta três sub-sistemas de imageamento no VNIR, SWIR e é o único que oferece atualmente, em nível orbital, cinco bandas no intervalo do termal (8-12  $\mu\text{m}$ ) do espectro-eletromagnético. Seus dados podem ser utilizados para mapeamento de vegetação, óxidos de ferro, argilo-minerais, além de quartzo, carbonatos e outros minerais que são detectados com base no intervalo do termal do espectro-estromagnético (e.g. Everet *et al.* 2002, Lammoglia *et al.* 2007). O HSS (*Hyperspectral Scanner System*) é um sensor multiespectral (50 bandas) que opera a bordo de uma das aeronaves do projeto SIVAM (Sistema de Vigilância da Amazônia), sua melhor resolução espectral encontra-se no SWIR. Esse sensor possibilita detecção e identificação, dentre outros alvos, de vegetação, óxido de ferro, argilo-minerais, carbonato e quartzo; com ênfase para argilo-minerais.

Os sensores hiperespectrais também permitem a detecção de vazamentos guiados pelas feições em superfície resultantes da interação de hidrocarbonetos com a coluna estratigráfica. Os trabalhos encontrados na literatura (e.g. Van der Meer *et al.* 2002, Li *et al.* 2005, Noomen 2007, Khan & Jacobson 2008) utilizam dados dos sensores PROBE-1 (aeropoportado) e Hyperion (orbital) com este intuito. No caso do uso do Hyperion, Khan & Jacobson (2008) concluíram que esse tipo de dado, em associação com espectros coletados em campo e o algoritmo *Spectral Angle Mapper* (SAM), permite a detecção dos pontos de microexsudações. Para aprimorar a detecção de vazamentos, Van der Werff & Lucieer (2004) desenvolveram um algoritmo que combina feições espaciais e espectrais de imagens hiperespectrais para a caracterização dos halos de alteração no entorno dos pontos de exsudações/vazamentos.

### *Vantagens*

Inúmeros sensores orbitais, baixo custo, diversos trabalhos consagrados na literatura. (e.g. Oliveira 1998, Almeida-Filho 2001, Everett *et al.* 2002, Van der Meer *et al.* 2002)

### *Desvantagens*

Imageamento orbital atualmente não permite monitoramento em tempo real; modelos de detecção baseados em evidências indiretas podem gerar falso-positivos.

#### *3.2.2.2 Detecção Direta*

Dados hiperespectrais podem ser utilizados para detecção direta da presença de hidrocarbonetos no solo guiados pela resposta espectral do próprio hidrocarboneto e não pelas feições (i.e. minerais, vegetação) por ele deflagradas. Em terra, dados hiperespectrais já foram utilizados para delinear a extensão de um escape repentino (*blowout*) de poço (Bianchi *et al.* 1995), ou para mapear areia betuminosa (e.g. Cloutis 1989, Ellis *et al.* 2001) (**Fig. 7**). Testes com sensores hiperespectrais, principalmente o sensor Hymap (Hyperspectral Mapping - <http://www.hyvista.com>) (e.g. Short 2007, Hörig *et al.* 2001, Wilkemann 2005) sugerem índices para detecção de hidrocarbonetos e indicam que esse tipo de dado permite a separação de materiais que contém ou não hidrocarbonetos, bem como permite a separação de materiais que contém aromáticos ou alifáticos (**Fig. 7**). Nos espectros de reflectância, os materiais com HCs são caracterizadas por absorções máximas em 1,7 e 2,3  $\mu\text{m}$  (Hörig *et al.* 2001). Wilkemann (2005) observa que a detecção de hidrocarbonetos em solos arenosos e argilosos requer concentração mínima de  $\sim 5000\text{mg/kg}$  e  $\sim 50000\text{mg/kg}$ , respectivamente. Taylor (2000), em seus trabalhos com sensores hiperespectrais, indica que o intervalo do termal permite a fácil detecção de vazamentos de hidrocarbonetos e indica que estes sensores permitem a detecção precoce de vazamentos de pequena magnitude, o que previne futuros rompimentos nos dutos.

Em seus trabalhos para detecção de vazamentos no mar, Leifer *et al.* (2006) indicaram ser possível mapear plumas de metano com o sensor AVIRIS e comentam que “em terra, a variabilidade na composição das superfícies introduz maior complexidade a esse tipo de análise, no entanto a banda de  $\text{CH}_4$  é expressivamente mais estreita que a maioria dos materiais terrestres”. Um fator complicador da detecção em terra, como pode ser

concluído, é que as feições espectrais de óleos são sutis e a assinatura espectral do óleo se assemelha à assinatura de outros materiais orgânicos e asfalto (Horig *et al.* 2001).

Ainda não são encontrados trabalhos na literatura avaliando o potencial de sensores de altíssima resolução espectral como o CASI, SASI, TASI ([www.itres.com](http://www.itres.com)), SEBASS (Hackwell *et al.* 1996) e CHRIS/PROBA (<http://www.chris-proba.org.uk>) e SpecTIR ([http://www.spectir.com/about\\_us.htm](http://www.spectir.com/about_us.htm)) para detecção e monitoramento de vazamentos de HCs em terra.

Sensores hiperespectrais são foco de desenvolvimento das agências de pesquisa no mundo todo, tais como CSIRO/Austrália (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), NASA/Estados Unidos (National Aeronautics and Space Administration) e DLR/Alemanha (German Aerospace Center). Alguns destes sensores estão abaixo comentados, uma vez que possibilitarão significativo avanço para detecção de vazamentos de gás/óleo em terra.

*(i) EnMAP (Environmental Monitoring and Analysis Program)/Orbital*

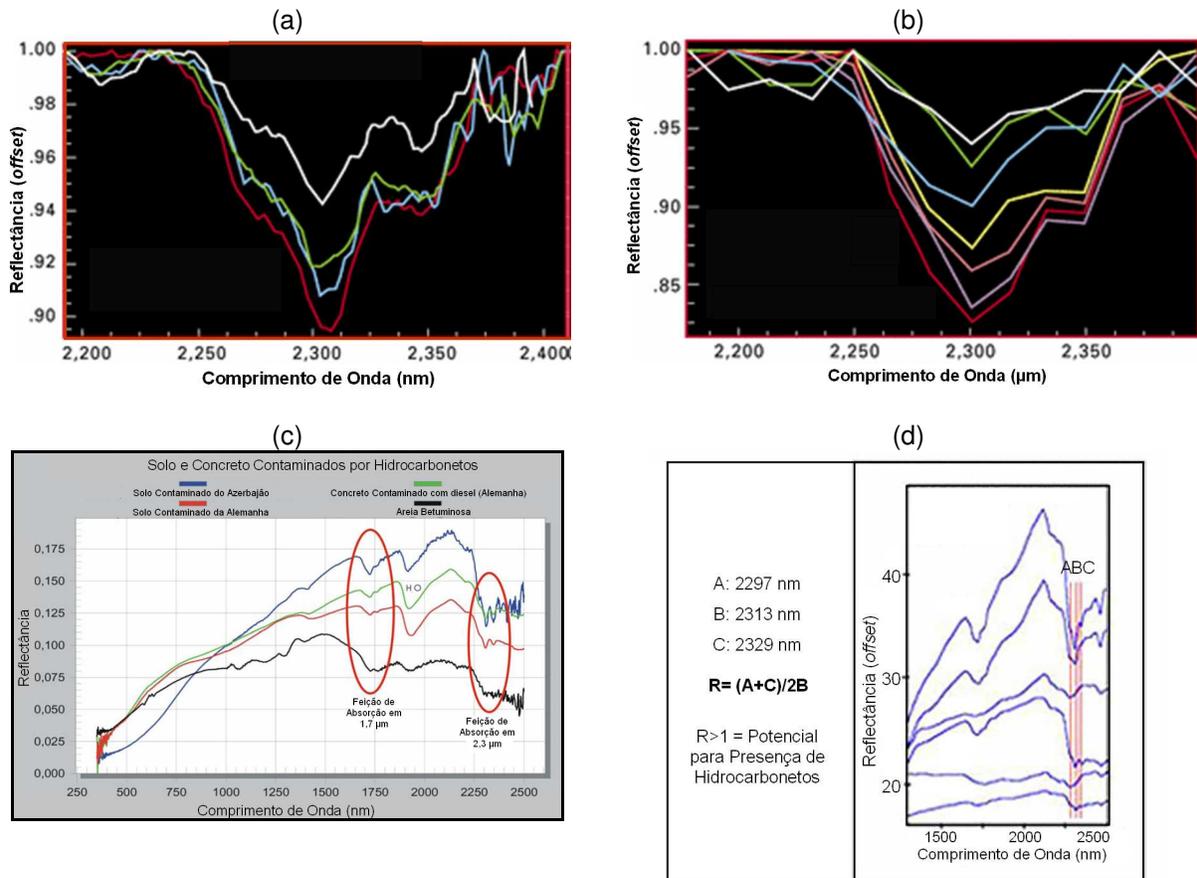
Com expectativa de ser lançado em 2011, o EnMap será desenvolvido em uma parceria Austrália/Alemanha (CSIRO/DLR). Este sensor cobrirá desde o VIS ao TIR, com estimadas 95 bandas no VNIR e 132 no SWIR e resolução espacial de 30 m. Os desenvolvedores deste sensor/satélite destacam “as oportunidades potenciais deste na indústria de petróleo incluindo exploração em terra e no mar, monitoramento ambiental de dutos e infraestrutura”.

*(ii) Hiperespectral MSMISat*

O multi-sensor micro satélite (MSMI) é um projeto de colaboração entre a África do Sul e a Bélgica com lançamento previsto para um futuro próximo. Este satélite possui um sensor com três ângulos de visada (nadir e +/-30°), mais de 200 bandas entre 0,4 e 2,5 µm e resolução espacial entre 2,5 e 14 m (Merton 2006, Mutanga *et al.* 2009).

*(iii) FLORA*

Com previsão de lançamento para 2010 – 2011, a missão – satélite Flora preverá dados com cobertura espectral completa entre 400 to 2500 nm e resolução espacial de ~40m. Este satélite tem foco voltado para vegetação, processos em ecossistemas, variações climáticas e alterações no uso da terra (Asner *et al.* 2006).



**Fig. 7** (a) Espectros de areia betuminosa medidos em campo (ASD) e (b) espectros registrados com o sensor Probe-1. Notar que ambos registram a feição de absorbância de hidrocarbonetos (betume) em ~ 2,3 μm. Fonte: Ellis *et al.* 2001. (c) espectros de solos e concreto contaminados por hidrocarbonetos (Wilkemann 2005). (d) espectros de areia-betuminosa com diferentes porcentagens de betume. Segundo M.N. Short a relação entre três comprimentos de onda específicos (A, B e C) registrados pelo sensor Probe-1 permite indicações da presença e porcentagem de betume na areia. Fonte: Short em [http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect5/Sect5\\_5.html](http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect5/Sect5_5.html).

#### (iv) HypsIRI - Hyperspectral Infrared Imager

Trata-se de um sensor orbital com grande potencial para geociências em desenvolvimento pela Agência Espacial Americana (NASA). A previsão de lançamento ainda não está bem definida, mas acredita-se que ocorrerá entre 2013 e 2016. Este sensor oferecerá cobertura hiperespectral entre 400-2500nm com amostragem de 10 nm e multiespectral (8 bandas) entre 8-12 μm. Coloca-se como continuidade dos sensores/satélites ASTER/Terra e Hyperion/EO-1 (JPL 2010)

Outra técnica ainda pouco explorada para detecção de hidrocarbonetos por sensoriamento remoto em terra é a variação da radiação termal (i.e. temperatura, emissividade) dos pontos com vazamentos. Os trabalhos de Rafferty *et al.* (2000) e Willian

(2001), baseados na técnica denominada *Thermal Basin Screening* (TBS), indicam que as imagens termais (de brilho) sobrepostas ao modelo digital de terreno mostram pontos “mais quentes” associados aos leques aluviais que apresentam exsudações.

### *Vantagens*

Dados oferecem praticamente a “análise química dos alvos” e permitem inferências qualitativas e quantitativas dos materiais. Inúmeras pesquisas e sensores em desenvolvimento.

### *Desvantagens*

Maior parte dos sensores hiperspectrais é atualmente aeroportado; as feições espectrais de óleos, principalmente em baixa concentração, são sutis e podem ser confundida com outros materiais. São necessários mais testes e experimentação para que se torne comercial.

### **3.2.3 Ótico Ativo**

DuoThane / Ophir Corporation ([www.ophir.com](http://www.ophir.com))

Trata-se de um sistema ótico em desenvolvimento pela OPHIR; pode ser utilizado em campanhas terrestres ou aeroportadas, tanto em terra como no mar, e com sensibilidade de até 50 ppb de metano e 30 ppb de etano. Apresenta fonte ativa de infravermelho, com um detector de HgCdTe para uma banda centrada em 3,3  $\mu\text{m}$  e um detector InGaAs centrado em 1,65  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.4 Sistemas Integrados**

US Patent 6766226 (<http://www.patentstorm.us/patents/6766226/fulltext.html>).

Este método de monitoramento patenteado em 2004 inclui câmeras que obtém imagens termais e video-câmeras que filmam a área sobrevoada. Os dados termais e as imagens de vídeo são posteriormente avaliados, pois a concomitância de anomalias termais e anomalias visuais são indicadoras de vazamentos.

### **3.2.5 Outros**

#### *3.2.5.1. Sistemas de detecção de vazamentos em nível terrestre*

(i) MediVac ([medivactech/www.medivaltech.com](http://medivactech.com)) ou HeliTec (<http://www.tracerresearch.com>). Estes sistemas detectam hélio com um espectrômetro de massa portátil, pois hélio, junto com ar comprimido, é utilizado na pressurização de dutos, de modo que qualquer vazamento de HCs de dutos tem hélio associado.

(ii) RMDL / PSI (*Remote Methane Leak Detector / diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) / Physical Sciences Inc.*) com sensibilidade de 10 ppm-m, é utilizado em terra à pé ou por automóvel.

(iii) *Imageador multiespectral En'Urga Inc*

Este sistema de sensor multiespectral detecta a intensidade de emissividade em quatro pontos do espectro eletromagnético. Em testes efetuados em setembro de 2004 este sistema foi montado em tripé e transportado por veículos ao longo dos dutos. O grupo de desenvolvimento deste sensor relatou na época problemas com poeira na parte ótica do equipamento, além de dificuldades com a movimentação/vibração do veículo.

#### 3.2.5.2. Radar de Penetração em Solo (GPR)

Trata-se da emissão contínua de ondas eletromagnéticas (espectros entre 10 e 2500 MHz) e recepção dos sinais refletidos nas estruturas ou interfaces da superfície entre 10-30 metros de profundidade. Os sinais e antenas precisam ser colocados em contato direto com a superfície e permitem apenas de detecção de vazamentos de hidrocarbonetos líquidos em terra.

#### 3.2.5.3. Sensor de Fibra Ótica (US Patent / 6184980 / [www.Patentstorm.us/patents/6184980.html](http://www.Patentstorm.us/patents/6184980.html))

Em 2001, um sensor de fibra ótica foi patenteado nos Estados Unidos. Este sensor, que permite detecção e identificação do petróleo, pode ser utilizado apenas quando em contato direto com o material. Trata-se de um equipamento de ATR (reflectância total atenuada) que gera espectros de transmitância dos alvos. Em

seguida, os espectros são avaliados por análise de componentes principais buscando sua caracterização qualitativa.

### 3.3 Discussão e Tendências

Um resumo das vantagens e desvantagens dos sistemas de sensor para detecção de hidrocarbonetos em terra pode ser observado na **Tabela 5**.

**Tabela 5 Comparação entre os sistemas sensores para detecção de vazamentos de hidrocarbonetos *onshore*.**

Tipo de dado		Funcionamento		Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Ativo	LIDAR	Sensor ativo a laser no intervalo do infravermelho		Independência das condições de tempo e dia-noite	Somente aeroportado; vento aumenta incerteza dos resultados; porcentagens de falsos positivos associados	Angel/ITT, ALPIS/LaSen
	Ótico	Fonte ativa de infravermelho		Alta sensibilidade para metano e etano	Somente aeroportado	DuoThane
Passivo	Ótico (VIS-NIR-SWIR - TIR)	Deteção Indireta	Resposta espectral de alterações mineralógicas, geobotânicas e morfológicas	Diversos sensores orbitais, baixo custo, inúmeros trabalhos consagrados na literatura	Atualmente não permite monitoramento em tempo real; modelos de detecção baseados em evidências indiretas podem gerar falso-positivos.	ASTER, ETM+
		Deteção Direta	Resposta espectral de HCs	Permite inferências qualitativas e quantitativas dos alvos; inúmeras pesquisas e sensores em desenvolvimento	Maior parte dos sensores é aeroportado; feições espectrais de óleos podem ser confundidas com outros materiais.	AVIRIS, HYMAP, PropecTir

As técnicas de sensoriamento remoto ativo, principalmente os sensores tipo LIDAR, se colocam hoje como uma das mais confiáveis para monitoramento de vazamentos de dutos por sensoriamento remoto, considerando os sucessos indicados na literatura. Sistemas passivos, em paralelo, tal como os sensores óticos multiespectrais, são consagrados por permitirem a detecção das feições produzidas pela interação de HCs com a coluna estratigráfica, tais como mineralógicas, geobotânicas e morfológicas. Os sensores óticos hiperespectrais aeroportados ou

orbitais permitem a detecção direta de HCs e são foco atual de grandes investimentos em tecnologia no mundo.

Em testes realizados em 2004 pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos observou-se que os sensores LIDAR aeroportados tem sensibilidade para vazamentos com taxa maior que 3-14 m<sup>3</sup>/h, porém apresentam porcentagens expressivas de falso-positivos associados. Os sensores hiperespectrais (e.g. AVIRIS, Hymap) também permitem mapeamento de plumas de hidrocarbonetos sobre o trajeto de dutos, porém os níveis de sensibilidade desse tipo de sensor ainda não foram determinados.

Os sensores ativos tipo LIDAR tem a vantagem de atuarem independentemente das condições de tempo e horário (dia/noite), porém só são coletados em nível sub-orbital. Em contrapartida, os dados de sensores óticos hiperespectrais podem ser atualmente coletados em nível terrestre, sub-orbital ou orbital, o que implica em imageamento constante de áreas maiores em menor tempo e, conseqüentemente, menor custo.

Sistemas de detecção em nível terrestre, que não são foco deste trabalho, oferecem metodologias diferentes com resultados também confiáveis. Alguns desses sistemas se baseiam em outros gases que, junto com HCs, estão contidos nos dutos (e.g. hélio) para detecção de vazamentos. Esta filosofia de “gases farejadores” pode eventualmente ser utilizada por outros sistemas de sensores com nível de coleta sub-orbital ou orbital.

#### **4. Referências Bibliográficas**

Al-Ghunaim I., Abuzar M., Al-Quirnas F.S. 1992. Delineation and Monitoring of Oil Spill in the Arabian Gulf Using Landsat Thematic Mapper (TM) Data. *In* Proceedings of the First Thematic Conference on Remote Sensing for Marine and Coastal Environments, ERIM Conferences, Ann Arbor, Michigan, p.: 1151-1160.

Almeida-Filho R. 2001. Processamento Digital de Imagens Landsat-TM na Detecção de Áreas de Microexsudação de Hidrocarbonetos, Região da Serra do Tonã, Bahia. *Anais X SBSR*, Foz de Iguaçu, 21-26 abril 2001, INPE, p. 235-242, Sessão Técnica Oral - Workshops.

Almeida-Filho R., Miranda F.P., Galvão L.S., Freitas C.C. 2002. Terrain characteristics of a tonal anomaly remotely detected in an area of hydrocarbon microseepage, Tucano Basin, north-eastern Brazil. *International Journal of Remote Sensing*, **23** (18): 3893-3898.

Almeida-Filho R., Miranda F.P., Lorenzetti J.A., Pedroso E.C., Beisl C.H., Landau L., Baptista M.C., Camargo E.G. 2005. RADARSAT-1 Images in Support of Petroleum Exploration: the Offshore Amazon River mouth example. *Can. J. Remote Sensing*, **31**(4): 289–303.

Alpers W. & Hühnerfuss H. 1989. The dumping of ocean waves by surface films: a new look at an old problem. *Journal Geophysical Research*, **94**(C5): 6251–6265.

- Asner G.P., Knox R.G., Green R.O., Ungar S.G. 2006. The *Flora* Mission for Ecosystem Composition, Disturbance and Productivity. Mission Concept for the National Academy of Sciences Decadal Study. 14 p.
- Barbosa P.C.C., Nunes R.A., Paranhos R.P.R., Bentz C.M. 2005. Utilização conjunta de LIDAR fluorosensor e imagens de radar para a detecção de florescimento de algas. *In: Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Goiânia, Brasil, 16-21 abril 2005, INPE, p.: 723-730.
- Bentz C. & Miranda F.P. 2001. Application of Remote Sensing Data for Oil Spill Monitoring at the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *In: Anais do X Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Foz do Iguaçu, INPE.
- Bentz C.B. 2006. Reconhecimento Automático de Eventos Ambientais Costeiros e Oceânicos em Imagens de Radares Orbitais. Dissertação de Doutorado, Ciências em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 115 p.
- Berry J.L. & Prost G.L. 1999. Hydrocarbon Exploration. *In: A.N. Rencz (Ed.). Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*. 3ed., Vol 3. John Wiley & Sons, Inc., p.: 449-503.
- Berry J. 2006. Detection and Mapping of Marine Oil Slicks for Hydrocarbon Exploration. Apresentado na TNIRIS GIS WORKSHOP, Março/2006, AUSTIN, TX.
- Beukelaer S.M. 2003. *Remote Sensing Analysis of Natural Oil and Gas Seeps on the Continental Slope of the Northern Gulf of Mexico*. Dissertação de Mestrado em Ciências. Texas A&M University. 117 p.
- Bianchi R., Cavalli R.M., Marino C.M., Pignatti S., Poscolieri M. 1995. Use of Airborne Hyperspectral Images to Assess the Spatial Distribution of Oil Spilled during the Trecate Blow-out (Northern Italy), *SPIE*, Vol. 2585, p.: 352-362.
- Brake D. 2006. ANGEL Service ITT Space Systems Division. Detection and Measurement of Fugitive Emissions Using Airborne Differential Absorption Lidar (DIAL) Disponível em: [www.ssd.itt.com/angel](http://www.ssd.itt.com/angel) Consultado em dez/2007.
- Brekke C. & Solberg A.H.S. 2005. Oil Spill Detection by Satellite Remote Sensing. *Remote Sensing of Environment*, **95**:1-13.
- Brown A. 2000. Evaluation of Possible Gas Microseepage Mechanisms. *AAPG Bulletin*, 84 (11), 1775-1789.
- Brown C.E., Fingas M.F., An J. 2001. Laser Fluorosensors: A survey of applications and developments of a versatile sensor. *In Proc. Twenty-Fourth Arctic and Mars. Oilspill Program Tech. Sem.*, Ottawa, ON: Environment Canada, p.: 485-493.
- Buettner J.K. & Kern C.D. 1965. The determination of Infrared Emissivities of terrestrial surfaces, *J. Geophys. Res.*, **70**:1329-1337.
- Cai G., Wu J., Xue Y., Wan W., Huang X. 2007. Oil Spill Detection from Thermal Anomaly Using ASTER Data in Yinggehai of Hainan, China. *IEEE*, 4244-1212/898-900.
- CEDRE (Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution). 2004. *Aerial Observation of Oil Pollution at Sea Operational Guide*. 60 p.
- Chust G., Sagarminaga Y. 2007. The multi-angle view of MISR detects oil slicks under sun glitter conditions. *Remote Sensing of Environment*, **107**: 232-239.
- Clarke R.H. & Cleverly R.W. 1991. Petroleum seepage and post accumulation migration. *In: W. A. England e A. J. Fleet (eds.) Petroleum Migration*. Geol. Soc. Sp. Publ., Geological Society of London, 59, p.: 265-271.
- Clayton C.J., Lines M.D., Hay S.J. 1991. Leakage and seepage, an explorer's guide: BP internal report, available from Robertson Research International, 65 p.
- Cloutis E.A. 1989. Spectra Reflectance Properties of Hydrocarbons: Remote Sensing Implications. *Science*, **245**: 165-168. Washington: American Association for the Advancement of Science.
- Cudahy T. 2007. Multispectral and Hyperspectral Remote Sensing Applied to Mineral and Hydrocarbon Exploration. Workshop - XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - Florianópolis, Brazil.
- Davies L., Corps J., Lunel T., Dooley K. 1999. Estimation of oil thickness. AEA Technology. AEAT-5279 (1), 1-34.

- DOE - U.S. Department of Energy 2004. Field Testing of Remote Sensor Gas Leak Detection Systems. Final Report for the Period of September 11 – 17, 261 p.
- Donovan T.J., Forgey R.L., Roberts A.A. 1979. Aeromagnetic detection of diagenetic magnetite over oil field. *The AAPG Bulletin*, **63**: 245-248.
- Donovan T.J., O'Brien D.P., Bryan J.G., Cunningham K.I. 1986. Near surface magnetic indicators of buried hydrocarbons: aeromagnetic detection and separation of spurious signals. *5th Thematic Conference Remote Sensing for Exploration Geology*. Proceedings, vol. 1, p.: 219-232.
- Ellis J.M., Davis H.H., Zamudio J.A. 2001. Exploring for onshore oil seeps with hyperspectral imaging. Published in *Oil and Gas Journal*, **10** (99/37): 37-49.
- Everett J.R., Staskowski R.J., Jengo C. 2002. Remote sensing and GIS enable future exploration success: *World Oil*, **223**(11): 59-63.
- Everett J.R., Staskowski R.J., Jengo C. 2003. Remote sensing and GIS enable future exploration success. Earth Satellite Corporation, Rockville, Maryland, 1-7 p.
- Fingas M.F. & Brown C.E. 1997. Airborne Oil Spill Remote Sensors - Do They Have a Future?, *In* Proceedings of the Third International Airborne Remote Sensing Conference and Exhibition, Environmental Research Institute of Michigan, Ann Arbor, Michigan, p. 1715-722.
- Fingas F.M. & Brown C.E. 2001. Review of Oil Spill Remote Sensing. Presented at Spillcon 2000, Darwin, Australia.
- Fingas F.M. & Brown C.E. 2005. An update on oil spill remote sensors. *In Proc. 28 Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Tech. Seminar* Calgary, Canada, p.: 825-860.
- Fingas F.M. & Brown C.E. 2007. Oil Spill Remote Sensing: A Forensic Approach. *In*: Wang Z. & Stout S. (Eds), *Oil Spill Environment Forensics*, Academic Press, pp.: 419-447.
- Fortuny-Guasch J. 2003. Improved oil spill detection and classification with polarimetric SAR. *In*: Proc. workshop - Application of SAR Polarimetry and Polarimetric Interferometry, ESA-ESRIN Frascati, Italy, January 14–16 2004. Disponível em <http://earth.esa.int/polinsar/pr.html>, acessado em dez/2007.
- Fu B., Zheng G., Ninomiya Y., Wang C., Sun G. 2007. Mapping hydrocarbon-induced mineralogical alteration in the northern Tian Shan using ASTER multispectral data. *Terra Nova*, **19**: 225–231.
- Gade M., Alpers W., Bao M. 1996. Measurements of the radar backscattering over different oceanic surface films during the SIR-C/XSAR campaigns. *Proc. IGARSS'96* p.: 860–862.
- Girard-Ardhuin F., Mercier G., Garello R. 2003. Oil slick detection by SAR imagery: potential and limitation. *In*: Proc. OCEANS. **1**:164–169.
- Goodman R.H. 1989. Application of the Technology in North América. *In*: A.E. Lodge (Ed). *The Remote Sensing of Oil Slicks*. Published on Behalf The Institute of Petroleum. London by John Wiley & Sons, New York, p.: 39-65.
- Goodman R.H. 2004. Oil on Water Sheens. Innovative Ventures (ivl) Ltd. Cochrane, Alberta. Disponível em <http://www.wcss.ab.ca/publications/documents/OILONWATERSHEENS.pdf>. Consultado em 19/ago/2007.
- Grade M., Alpers W., Huhnerfuss H., Masuko H., Kobayashi T. 1998. Imaging of biogenic and anthropogenic ocean surface films by the multifrequency/multipolarization SIR-C/X-SAR. *J. Geophys Res*, **103**:18851-18866.
- Grierson I.T. 1998. Use of Airborne Thermal Imagery to Detect and Monitor Inshore Oil Spill Residues During Darkness Hours. *Environmental Management* **22** (6): 905–912.
- Gruner K., Reuter R., Smid H. 1991. A new Sensor System for Airborne Measurements of Marine Pollution and of Hydrographic Parameters. *Geojournal* **24**(1):103-117.
- Hackwell J.A., Warren D.W., Bongiovi R.P., Hansel S.J., Hayhurst T.L., Mabry D.J., Sivjee M.G., Skinner J.W. 1996. LWIR/MWIR Imaging Hyperspectral Sensor for Airborne and Ground-Based Remote Sensing. *Imaging Spectrometry II, Proceedings of the International Soc. for Optical Eng*, **2819**:102-107.
- Hausknecht P., Whitbourn L., Connor P., Flack J., Wells G., Mason P., Huntington J.F., Hewson R., Batty S. 2001. OARS? A new system for mapping surface mineralogy simultaneously with airborne geophysics. *Exploration Geophysics* **32**(2): 102-106.

- Hearn D.H., Digenis C.J., Lencioni D.E., Mendenhall J.A., Evans J.B., Welsh R.D. 2001. EO-1 Advanced Land Imager Overview and Spatial Performance, IGARSS, 1-8 p.
- Hengstermann T. & Reuter R. 1990. Lidar Fluorescensing of Mineral oil spills on sea surface. *Appl. Opt.* **29**:3218-3227.
- Horig B., Kuhn F., Oschutz F., Lehmann F. 2001. Hymap Hyperspectral Remote Sensing to Detect Hydrocarbons. *International Journal of Remote Sensing*, **22(8)**:1413-1422.
- ITT & Coherent Technologies / National Energy Technology Laboratory. 2008. Disponível em [http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/NaturalGas/Projects\\_n/TDS/TD/T%26D\\_A\\_41877AdvAirborne.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/NaturalGas/Projects_n/TDS/TD/T%26D_A_41877AdvAirborne.html). Consultado em jan/2008.
- Jha M.N., Levy J., Gao Y. 2008. Advances in Remote Sensing for Oil Soil Disaster Management: State-of-the-Art Sensors Technology for Oil Spill Surveillance. *Sensors* **8**:236-255.
- JPL - Jet Propulsion Laboratory, NASA 2010. HypsIRI Science. Workshop Report. HypsIRI Group. Disponível em <http://hyspiri.jpl.nasa.gov/>. Consultado em set/2010.
- Khan S.D. & Jacobson S. 2008. Remote sensing and geochemistry for detecting hydrocarbon microseepages *GSA Bulletin* **120** (1/2) 96–105
- Kulp T.J, Powers P., Kennedy K., Goers U. 1998. Development of a pulsed backscatter-absorption gas-imaging system and its application to the visualization of natural gas leaks. *Applied Optics*, **37(18)**: 3912-3922.
- Lammoglia T., Souza Filho C.R., Almeida Filho R. 2007. Caracterização de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Bacia do Tucano Norte (BA) por Geoestatística, Classificação Hiperespectral e Redes Neurais. *Revista Brasileira de Geociências*, **37**:798-811
- Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2009a. Caracterização espectral de petróleo de bacias produtoras brasileiras. In: Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2009, Natal, INPE, 2009, 1. p.: 3235-3242.
- Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2009b. Detecção e Classificação de Exsudações de Hidrocarbonetos Off-shore Por Espectroscopia e Sensoriamento remoto. In: Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2009, Natal, INPE, 2009, 1. p.: 3243-3251.
- Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2010. Offshore Hydrocarbon Seepage Characterization Through Spectroscopy, Multivariate Statistics and Optical remote Sensing. In: IGARSS/IEEE, Oahu, Hawaii, 5033.
- Lammoglia T. & Souza Filho C.R. (em preparação) Determinação de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) de Petróleos Exsudados em Bacias Oceânicas a partir de Dados e Métodos de Sensoriamento Remoto. Submetido a Revista Brasileira de Geofísica.
- Lehr W. & Simecek-Beatty D. 2002. Review of Some Remote Sensing Application for Oil Spills. In: The Seventh OMISAR workshop on Ocean Models, Singapore, **3**:1-6.
- Leifer I., Roberts D., Margolis J., Kinnaman F. 2006. In situ sensing of methane emissions from natural marine hydrocarbon seeps: A potential remote sensing technology. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**: 509–522.
- Leite E.P. & Souza Filho C.R. 2009. A MATLAB program for textural classification using neural networks. *Computer & Geosciences*, **35**:2084-2094.
- Lennon M., Babichenko S., Thomas N., Mariette V., Mercier G., Lisin A. 2006. Detection and Mapping of Oil Slicks in the Sea by Combined use of Hyperspectral Imagery and Laser-Induced Fluorescence. *EARSeL eProceedings* **5**, 120-128p.
- Li L., Ustin S.L., Lay M. 2005. Application of AVIRIS data in detection of oil-induced vegetation stress and cover change at Jornada, New Mexico. *Remote Sensing of Environment*, **94**: 1-16
- Lichtenegger J. 1994. Using ERS-1 SAR Images for Oil Spill Surveillance. *Earth Observation Quarterly*, **44**, 3p.
- Litovchenko K., Ivanov, A., Ermakov S. 1999. Detection of oil slicks parameters from ALMAZ-1 and ERS-1 SAR imagery. In: Proc. IGARSS'99, vol. 3, pp. 1484– 1486.
- Macgregor D.S. 1993. Relationship between seepage, tectonics and subsurface petroleum reserves. *Marine and Petroleum Geology*, **10**: 606-619.

- Madsen S., Skou N., Sorensen B.M. 1994. Comparison of VV and HH Polarized SLAR for Detection of Oil on the Sea Surface, *In: Proceedings of the Second Thematic Conference on Remote Sensing for Marine and Coastal Environments: Needs, Solutions and Applications*, ERIM Conferences, Ann Arbor, Michigan, p.: 1-498-503.
- Maio A.D., Ricci G., Tesauro, M. 2001. On CFAR detection of oil slicks on the ocean surface by multifrequency and/or multipolarization SAR. *In: Radar conference, 2001. Proceedings of the 2001 IEEE*, p.: 351– 356.
- Matthews M.D. 1986. Effects of hydrocarbon leakage on Earth surface materials. In *Proceedings of the Symposium on Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas*, Vol. 1, pp. 27–44.
- Melsheimer C. & Keong K.L. 2001. Sun Glitter in Spot Images and Visibility of Ocean Phenomena. *In: 22a Asian Conference on Remote Sensing*, Singapore.
- Merton R. 2006. 4th CHRIS/Proba Principal Investigators. *In: Workshop 2006*, European Space Agency (ESRIN), Frascati, Italy.
- Miranda F.P., Marmol A.M.Q., Pedroso E.C., Beisl C.H., Welgan P., Morales L.M. 2004. Analysis of RADARSAT-1 data for offshore monitoring activities in the Cantarell Complex, Gulf of Mexico, using the unsupervised semivariogram textural classifier (USTC). *Canadian Journal of Remote Sensing*, **30** (3): 424–436.
- Mutanga O., Van Aardt J., Kumar L. 2009. Imaging spectroscopy (hyperspectral remote sensing) in southern Africa: an overview, *South African Journal of Science*, **105**: 193-198.
- Moreira M.A. 2005. *Fundamentos de Sensoriamento Remoto e Metodologias*. UFV – Universidade Federal de Viçosa, 320 p.
- Noomen M.F., Skidmore A.K., Van der Meer F.D. 2003. Detecting the Influence of Gas Seepage on Vegetation using Hyperspectral Remote Sensing. *Geological Survey of Canada*.
- Noomen M.F. 2007. Hyperspectral reflectance of vegetation affected by underground hydrocarbon gas seepage, International Institute for Geo-information Science & Earth Observation, Enschede, The Netherlands (ITC), 151p.
- Oliveira W,J. 1998. Caracterização das emanações gasosas de hidrocarbonetos na região do Remanso do Fogo (MG), através do uso integrado de sensoriamento remoto, geoquímica, geofísica, geologia estrutural e espectrometria de reflectância. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas-SP, 239 p.
- ORBISAT. 2009. Tecnologia. Disponível em: <http://www.orbisat.com.br/html/interna.php?chave=tecnologia>. Acessado em set/2009
- Otremba Z. & Piskozub J. 2004. Modeling the bidirectional reflectance distribution function (BRDF) of seawater polluted by an oil film. *Optic Express*, **12**(8): 1671-1676.
- Panova P.V. 2005. The Airborne Remote Systems for Offshore oils seepage detection. *In: Scientific Conference “Space, Ecology, Safety”*, Varna, Bulgaria, pp. 236-241.
- RADARSAT-2. 2007. Disponível em <http://www.radarsat2.info/>. Consultado em 15/01/2007.
- Rafferty P., Seago R.R., Whiteley M. 2000. An Initial Assessment of the Hydrocarbon Potential of the Kharan Basin, Western Balochistan, Pakistan. In *Proceedings of the SPE-PAPG Annual Technical Conference*, Islamab, Pakistan, p.: 131-150.
- Reichardt T.A., Devdas S., Kulp T.J., Winfeld W. 2002. Evaluation of Active and Passive Gas Imagers for transmission of Pipeline Remote Leak Detection, *In: Natural Gas Infrastructure Reliability Industry Forum* September 16-17, Morgantown, West Virginia, 2002. Disponível em <http://www.netl.doe.gov/scng/>. Consultado em set/2009.
- Roberts R., Bradley E.S., Cheung R., Leifer I., Dennison F.E., Jack S., Margolis J.S. 2010. Mapping methane emissions from a marine geological seep source using imaging spectrometry. *Remote Sensing of Environment* **114**: 592–606.
- Robinson I.S. 1994. *Satellite oceanography. An introduction for oceanographers and remote-sensing scientists*. Wiley, Praxis series in remote sensing, p.: 1-56.
- Sabins F.F.1996. Thermal Infrared Images. *In F.F. Sabins (Ed), Remote Sensing Principles and Interpretation*. W.H. Freeman and Company, Third Edition, New York, p.: 135-175.

- Salisbury J.W., D'Aria M., Sabins Jr. F.F. 1993. Thermal Infrared Remote Sensing of crude oil slicks. *Rem. Sens. Environ.* **45**:225-231.
- Samberg A. 2005. Advanced oil pollution detection using an airborne hyperspectral lidar technology. *In: The SPIE Annual Symposium on Defense and Security – Laser Radar Technology and Applications X*, Orlando, FL, USA.
- Schumacher D. 1996. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments, *In* D. Schumacher & M. A. Abrams (eds.) *Hydrocarbon Migration and its Near Surface Expression*. AAPG Memoir 66, p.: 71–89.
- Schumacher D. 2002. Hydrocarbons Geochemical Exploration for Petroleum *In* D. Schumacher e M.A. Abrams (eds) *Hydrocarbon migration and its near-surface expression*. AAPG, Memoir 66, p.:184-204.
- Silva C.L, Mano M.F., Hargreaves F.M., Cabral A.P., Miranda F.P., Pedroso E.C., Beisl C.H. 2003. Utilização de Dados Orbitais Multisensor na Caracterização de exsudações Naturais de óleo no Golfo do México. *Anais XI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, SBSR, Belo Horizonte, Brasil, INPE, p.: 929-936.
- Souza-Filho C.R, Augusto V.A., Oliveira W.J., Lammoglia T. 2008. Detecção de Exsudações de Hidrocarbonetos por Geobotânica e Sensoriamento Remoto Multi-Temporal: Estudo de Caso no Remanso do Fogo (MG). *Revista Brasileira de Geociências*, **38**: 228-243.
- Short N.M. Disponível em [http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect5/Sect5\\_5.html](http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect5/Sect5_5.html). Consultado em dez/2007
- Staples G.C. & Hodgins D.O. 1998. RADARSAT-1 emergency response for oil spill monitoring. *In* Proceedings of the 5th International Conference on Remote Sensing for Marine and Coastal Environments, San Diego, Calif, USA, ERIM International Inc., Ann Arbor, Mich. p.: 1–5e.
- Svejkovsky J. & Muskat J. 2006. Real-time Detection of Oil Slicks Thickness Patterns with a Portable Multispectral Sensor. Final Report US Department of the Interior, 37 p.
- Taylor A.W. 2000. Early Problem Detection in Facility & Pipeline Monitoring. *Pipeline & Gas Journal*, **225**(10):32-36
- Thompson C.K., Saunders D.F., Burson K.R. 1994. Model advanced for hydrocarbon microseepage, related alterations. *Oil & Gas Journal*, ABI/INFORM Global, **84**: 95-99.
- Trieschmann O., Hunsänger Th., Barjenbruch U.B. 2001. A Multiple Remote Sensor System for the Aerial Surveillance of the North Sea and Baltic Sea. *In: Fifth International Airborne Remote Sensing Conference*, San Francisco, California, p.:17-20.
- Trieschmann O., Hunsnger T., Tufte L. & Barjenbruch U. 2003. Data assimilation of an airborne multiple remote sensor system and of satellite images for the North- and Baltic sea. *In: Proceedings of the SPIE 10th int. symposium on remote sensing, Remote Sensing Conference of the Ocean and Sea Ice 2003Q*. p.: 51–60.
- Tseng W.Y. & Chiu L.S. 1994. AVHRR Observations of Persian Gulf Oil Spills. *In: Proc. IGARSS'94 IEEE*, vol. 2, p.: 779-782. (USGS-NASA). Land Process Distributed Active Archive Center. Disponível em <http://lpdaac.usgs.gov/main.asp/>. Acessado em fevereiro de 2008.
- Vachon P.W., Thomas S.J., Cranton J.A., Bjerkelund C., Dobson F.W., Olsen R.B. 1998. Monitoring the coastal zone with the RADARSAT satellite. *Oceanology International*, **98**:1-10.
- Van der Meer F., Van Dijk P., Van der Werff H., Yang H. 2002. Remote Sensing and Petroleum Seepage: a review and case study. *Terra Nova*, 14 (1): 1-17.
- Van der Werff H. & Lucieer A. 2004. A contextual algorithm for detection of mineral alteration halos with hyperspectral remote sensing, *In: De Jong S.M. & F.D. Van de Meer F.D. (Eds.), Remote Sensing Image Analysis: Including the Spatial Domain*. Bookseries Remote Sensing and Digital Image Processing Vol. 5. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Wadsworth A., Looyen W.J., Reuter R., Petit M. 1992. Aircraft experiments with visible and infrared sensors. *International Journal of Remote Sensing*, **13** (6 e 7): 1175-1199.
- Wette M., Daniel P.J., Logan G.A., Thankappan M. 2009. Assessing the effect of hydrocarbon oil type and thickness on a remote sensing signal: A sensitivity study based on the optical properties of two different oil types and the HYMAP and Quickbird sensors. *Remote Sensing of Environment* **113** (9): 2000-2010.

Williams A. & Lawrence G. 2002. The role of satellite seep detection in exploring the South Atlantic's ultradeep water, *in* Surface exploration case histories: Applications of geochemistry, magnetics, and remote sensing, In: D. Schumacher and L. A. LeSchack, (eds)., *AAPG Studies in Geology No. 48 and SEG Geophysical References Series No. 11*, p.: 327–344.

William A.K. 2001. The Role of Satellite Exploration in the Search for New Petroleum Reserves in South Asia *NPA Paper, SPE-PAPG Annual Conference, Islamabad, Nov. 9-10*.

Winkelmann K. H. 2005. *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

Zhang G.F., Shen X.H., Zou L.J., Li C.J., Wang Y.L., Lu S.L. 2007. Detection of hydrocarbon bearing sand through remote sensing techniques in the western slope zone of Songliao basin, *China International Journal of Remote Sensing*, **28** (8): 1819 - 1833

Zhifu S., Kai Z., Baojiang L., Futao L. 2002. Oil-Spill Monitoring Using Microwave Radiometer. *IEEE*, **5**:2980-2982.

Zielinski O., Hengstermann T., Robbe N. 2006. Detection of Oil Spills by Airborne Sensors *In*. Gade M., Huhnerfuss H, Korenowski G. (eds). *Marine Surface Films*, p.: 256-271.

# CAPÍTULO 2

# Qualitative Characterization of Oils Yielded from Brazilian Offshore Basins based on VNIR-SWIR-TIR Spectroscopy: Potential Applications to Remote Measurements

## Abstract

Spectroscopy is the basis to detect and characterize offshore hydrocarbon (HC) seeps through remote sensing. Diagnostic spectral features of HCs are linked to their chemical composition and fundamental molecular vibrations (SWIR-TIR features), as well as overtones and combinations of these vibrations (VNIR-SWIR). These features allow for the characterization of oil, oil on water and emulsified oil. This work shows the results of lab and field spectral measurements of 17 petroleum samples yielded from key, oil-rich sedimentary basins in Brazil. Measurements comprised reflectance data (VNIR- SWIR), Attenuated Total Reflectance (ATR), Directional Hemispherical Reflectance (DHR), and emissivity data (TIR). These spectra were analyzed by multivariate techniques, such as Principal Components Analysis (PCA) and Partial Least-Square analysis (PLS). The experimental results indicate that for the VNIR-SWIR range: (i) spectral features can be recognized for crude oil, emulsified oil and oil on ocean water; (ii) different oil types can be qualitatively distinguished based on these features (i.e. light or heavy), even considering oil on water; (iii) the same applies for oil measurements simulated at the spectral resolution of hyperspectral (357-bands/ProspecTIR) and multispectral (9-bands/ASTER) sensors. Within TIR wavelengths (3-14  $\mu\text{m}$ ), typical HC spectral features can also be resolved and oil types qualitatively discriminated using PCA/PLS, including both full-resolution spectra and spectra resampled to hyperspectral sensor (128-bands/SEBASS). However, despite the fact that oil emissivity is always lower than that of water, such separation seems unfeasible 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, with important implications for remote offshore oil exploration and classification of oil leakages.

**Key-Words** : hydrocarbon – seepage – spectroscopy – multivariate analysis – remote sensing

1. Introduction.....	64
1.1 Characterization of Liquid Hydrocarbons by Spectroscopy.....	65
2. Materials and Methods.....	65
2.1. VNIR-SWIR (Visible-Near InfraRed – ShortWave InfraRed / 350 to 2500 nm).....	66
2.2. TIR (Thermal InfraRed / 2500 to 14000 nm).....	68
2.3. Sensors & Spectral Convolution.....	70
2.4. Multivariate Analysis.....	70
3. Results.....	72
3.1. Results in the VNIR and SWIR range.....	72
3.2. Results in the TIR range.....	79
4. Discussion.....	85
5. Conclusions.....	87
Acknowledgements.....	89
References.....	89

## 1. Introduction

Petroleum is mostly constituted by a mixture of organic chemical compounds (hydrocarbons) and may be gaseous or liquid. Considering the characteristics and physico-chemical properties of the constituting hydrocarbons, petroleum is classified according to their viscosity, sulfur content, type of bond between carbon atoms, type of carbonic chains, SARA fractionation (i.e. Saturated hydrocarbons, Aromatic hydrocarbons, Resins, Asphaltenes), and gravity, as defined by the American Petroleum Institute (API gravity degree or °API = measure of how heavy or light a petroleum liquid is compared to water).

The natural escape of hydrocarbons (HCs) from a sub-superficial source is named seepage. This phenomenon may occur within on-shore or offshore basins and indicates the presence of a sub-superficial petroleum system. Seepages have triggered the discovery of several oil fields throughout the history of the petroleum exploration around the world.

Orbital remote sensing images allow a synoptic view of extensive areas and make the detection and monitoring of hydrocarbon seepage possible. However, there is not an imaging system that has been proved sufficiently efficient and accessible for orbital remote mapping and characterization of oil seepages.

Considering the high demand for energy and environmental monitoring, associated with the advance of petroleum exploration at deep offshore waters, the detection of oil in the ocean and its remote characterization are presently a relevant challenge. In exploration, the early recognition of HCs particularities implies on a better understanding of sub-superficial petroleum systems as well as early evaluation of potentialities for petroleum derivatives. On the topic of environmental monitoring, further advances in remote determinations of HCs characteristics may help tracing seepage sources, similarly to what is already achievable by costly geochemical techniques.

The application of orbital optical remote sensing techniques, which enables an agile monitoring of large areas, requires the understanding of properties and spectral behavior of petroleum on water. The petroleum spectral characterization has been the focus of vast research. Yet, the literature lacks of an unambiguous demonstration of a qualitative remote characterization of oils on sea. Besides, other oil spectral aspects are

not consensual among researchers, such as the oil spectral response as a function of the illumination and imaging geometry, the minimum thickness of oil film on water that can be detected, spectral behavior of oil when emulsified with water, among others (e.g. Fingas & Brown 2007). Moreover, an approach that involves the evaluation of HCs spectral features considering visible (VIS), near infrared (NIR), shortwave infrared (SWIR), midwave infrared (MIR) and thermal infrared (TIR) wavelengths simultaneously lacks in the literature, as well as the oil optical properties detectable by the optical orbital sensors.

In view of this scenario, the present work comprises a contribution (i) to the spectral characterization (VNIR-SWIR-TIR) of pure oil and oil film on seawater, (ii) to the application of multivariate statistics techniques for the characterization of oils according to their chemical composition (i.e.  $\rho$ API, viscosity), (iii) as well as the evaluation of the efficiency of these techniques when spectra are re-sampled for the spectral resolution of operational and potentially exploitable sensors to detect seeps.

### 1.1 Characterization of Liquid Hydrocarbons by Spectroscopy

As summarized by Winkelmann (2005), carbon-hydrogen bounds (C-H, C-H<sub>2</sub> and C-H<sub>3</sub>), hydroxyl groups (O-H), double and triple bounds of aliphatics and aromatics, carboxyl groups (C=O), ester (C-O-C), amine groups (N-H), and other organic structural groups exhibit fundamental vibrations in the 2,500 nm (4,000 cm<sup>-1</sup>) and 25,000 nm (400 cm<sup>-1</sup>) interval. They also exhibit overtones and combination tones in the visible-infrared interval between 500 nm (20,000 cm<sup>-1</sup>) and 6,670 nm (1,500 cm<sup>-1</sup>). Thus, such regions of the electromagnetic spectrum are particularly interesting for crude oil analysis.

Absorbance measurements indicate that between 1000 and 1500 nm oil spectra are dominated by scattering, especially low API gravity oils richer in components of the asphaltenes group. Between 1500 and 2500 nm, oil absorption bands are attributed to the combination of vibration modes of C-H bonds (2200 to 2500 nm) and overtones of C-H bonds (1600 to 1800 nm) (Cloutis 1989, Pasquini *et al* 2007).

## 2. Materials and Methods

Seventeen petroleum samples (**Tab. 1**) obtained from the main Brazilian sedimentary basins were spectrally characterized in the VNIR-SWIR interval (350 to

2500 nm). Among these 17 samples, 12 were also spectrally measured for the MIR-TIR interval (2500 to 14000 nm).

**Table 1.** °API, viscosity, SARA (saturates, aromatics, resins, asphaltenes) distribution and sulfur content for 17 crude oil samples provided by Petroleo Brasileiro SA (PETROBRAS) for this study. Crude oil is classified as light, medium or heavy, according to its measured API gravity. Considering PETROBRAS standards for the Brazilian offshore basins, crude oils are classified as follows: heavy oil is < 19 °API; light oil is > 32 °API, and medium oil is 19 < °API < 32 .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	M	N	O	P	Q	R
°API	40.2	29.4	21.5	47.2	21.3	25.6	36.2	27.4	27.7	28.1	14.4	19.2	19.4	14	13	20	17
Viscosity at 20° (mm <sup>2</sup> /s)	5.82	21.2	107	-----	185	-----	-----	84.9	85.7	34.5	81.9	54.5	44.9	-----	-----	-----	-----
Viscosity at 50° (mm <sup>2</sup> /s)	3.09	8.02	40.7	1.5	63.8	69.8	13.7	20.4	20.4	11.0	12.4	84.9	78.5	-----	-----	70.4	-----
Saturates (% m/m)	79.2	50.4	-----	85.9	49.6	-----	81.2	72.7	68.1	55.7	42.5	-----	40.2	-----	35.7	44.9	-----
Aromatics (% m/m)	13.4	28.1	-----	14.1	28.6	-----	6	13.9	17.6	24.3	33.1	-----	33.3	-----	24.6	32.1	-----
Resins (% m/m)	7.4	19.7	-----	<0.1	20	-----	12.8	13.4	14.3	19.1	22.3	-----	23.4	-----	32.4	20.6	-----
Asphaltenes (% m/m)	<0.5	1.8	2.4	<0.1	1.76	-----	<0.5	<0.5	<0.5	0.9	2.1	-----	3.1	7.3	7.3	2.4	-----
Sulfur (% m/m)	0.09	0.32	-----	0.01	0.47	0.13	0.04	0.18	0.15	0.37	0.64	0.78	0.77	0.59	0.31	0.68	-----

\* replaced by measurements at 30° when measurements at 20° are unavailable.

----- data unavailable

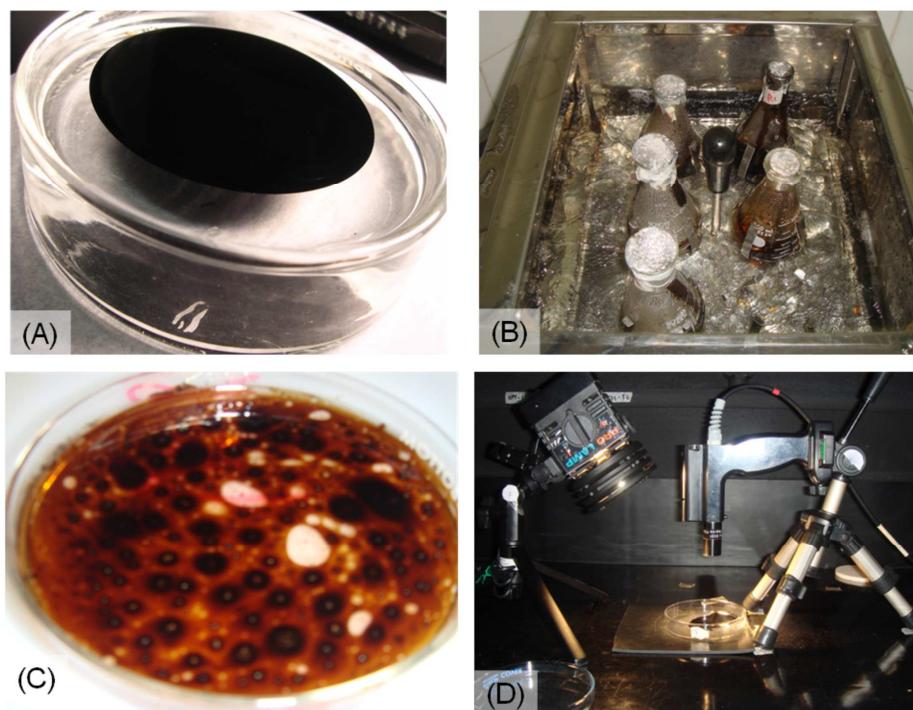
## 2.1. VNIR-SWIR (Visible-Near InfraRed – ShortWave InfraRed / 350 to 2500 nm)

Spectral characterization of the samples in the VNIR-SWIR interval was carried out using an Analytical Spectral Devices (ASD) FieldSpec®Pro spectroradiometer. Reflectance data were computed from illumination intensity measurements of the target and a Spectralon® panel. The FieldSpec®Pro spectroradiometer has a sampling interval of 1.4 to 2 nm and a spectral resolution between 3 and 10 nm (www.asdi.com).

In this interval of the electromagnetic spectrum, the remote detection of oil also related to the illumination conditions and the sensor viewing geometry relative to the light source (e.g., the sun when it comes to satellite detection) (Berry & Prost 1999). In this view, the laboratorial experiments produced in this study were particularly interesting, enabling total control of illumination and geometry of the measurements, thus making the prediction of the spectral behavior of measured oil targets possible for multiple sensors.

Samples were prepared according to the behavior of oil seeped in the water column and also based on the experiments conducted by Salisbury *et al.* (1993). Targets comprised: (a) pure oil samples; (b) seawater samples collected in the Copacabana beach (Rio de Janeiro); (c) synthetic seawater samples prepared with

*Instant Ocean Sea salt* (Aquarium Systems Inc., Sarrebourg France); (d) samples of oil film on seawater, simulating a real seepage (**Fig. 1a**), and (e) emulsion of oil and seawater. These samples were placed on Petri plates with rims covered with an amorphous black material. To avoid the secondary reflection of light by the glass, the plates were laid on a black rubber (i.e., with a very low, flat spectral response). Duplicates were measured in 0.3 cm thick borosilicate glass flasks with a 20 ml capacity. The quantity of oil kept in the flasks varied in order to simulate the spectral response of oils at various thicknesses (i.e. 15.7  $\mu\text{m}$ ; 31.4  $\mu\text{m}$ ; 78.6  $\mu\text{m}$  and 127  $\mu\text{m}$ ). Approximately 70% seawater and 30% oil were shaken in agitators to produce an emulsion similar to that resulting naturally from wave motion in the sea. The mixture was placed in Erlenmeyer tubes and shaken for more than 1 day in a Dubnoff agitator (Marconi<sup>®</sup>) (**Fig. 1b**). After shaking, the emulsions were placed on Petri plates for measurements (**Fig. 1c**). For all samples, measurements were carried out under different geometries using both the light source and the FieldSpec foreoptics at distinct angles (0°, 15°, 30° and 45°) (**Fig. 1d**). The measurements were made instantaneously and after two days of exposition to the environment.



**Fig 1.** (a) crude oil sample on ocean water exposed on a Petri dish. (b) mixture of oil samples and water inside an agitator to trigger emulsion. (c) sample of oil-water emulsion (d) laboratory reflectance spectra acquisition using the FieldSpec<sup>®</sup> Pro (ASD) instrument.

## **2.2. TIR (Thermal InfraRed / 2500 to 14000 nm)**

The spectral characterization of the hydrocarbon samples in the thermal infrared was performed considering three different measurements: (i) Attenuated Total Reflectance (ATR), (ii) Directional hemispheric reflectance (DHR) and (iii) Emissivity. These measurements were carried out at the *United States Geological Survey* (USGS) laboratories in Reston-Virginia/EUA.

### **2.2.1. ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (ATR)**

In order to characterize hydrocarbons through ATR measurements in the 649 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  interval, a FTIR spectrometer/interferometer (Nicolet Nexus 670) was used together with a horizontal attenuated total reflectance accessory. This accessory comprises a high index refraction zinc-selenium (ZnSe) crystal and a DTGS (deuterated triglycine sulfate) detector. ATR measurements consist of the absorbed infrared beams when the crystal is in contact with a sample. These measurements are equivalent to transmission, since they avoid problems related to scattering (Spragg 2000). Absorption of functional groups (i.e. fundamental molecule vibrations) appear as minima in the transmittance spectrum indicating the sample's chemical composition. Therefore, these spectra can be used as a basis for the interpretation of the reflectance and emissivity spectra.

### **2.2.2. DIRECTIONAL HEMISPHERIC REFLECTANCE (DHR)**

The target spectral signature in the thermal infrared is usually based on emissivity data. Nevertheless, the reflectance in the TIR range is an easier measurement to be taken in the laboratory because the target is irradiated by a source strong enough to promote a signal possible to be detected by the sensor. Such measured reflectance can be converted to emissivity by applying the Kirchhoff law (Nicodemus 1965), which states that the emissivity of opaque objects is  $\epsilon_{\lambda} = 1 - R_{\text{DHR}}$ . The characterization of directional hemispheric reflectance of hydrocarbons between 2000 and 14280 nm was performed by means of an integrating sphere connected to the spectrometer/interferometer Nicolet Nexus 670. This integrating sphere is covered internally with Infragold™, which has a uniform TIR reflectance of approximately 0.96. The geometry involved in the measurements is a key factor to determine reflectance. The DHR measurement is a way

to integrate the hemispheric reflectance ( $2\pi$  stereo radians) when the incident light is uniformly irradiating the surface from all external directions (Salisbury *et al.* 1994). For measurements in the integrating sphere, oil was spilt in aluminum containers painted with a black amorphous compound. The DHR measurements comprised (i) crude oil samples, not exposed to the environment; (ii) redundant samples after 7 days and 37 days of environmental exposition; (iii) samples of oil films over water considering varied thicknesses; (iv) oil-water emulsion.

### 2.2.3. EMISSIVITY

Emissivity measurements were performed with a *Design and Prototypes Ltd.* field spectrometer, model 102F, in a rural area in Virginia (USA). The equipment has two detectors: one of indium-antimony (InSb), able to measure between 2000 and 5000 nm, and another of mercury-cadmium-tellurium (HgCdTe or MCT), able to measure between 5000 and 14000 nm. Four net measurements are necessary to calculate emissivity. Three of them are used to calibrate the equipment: (i) measurement of the cold blackbody ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ); (ii) measurement of the hot blackbody ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ); these temperatures were chosen based on the discussion in Hook & Kahle (1996); (iii) the downwelling radiance. The fourth measurement is the radiance, as a voltage in digital number, of the sample itself. The sample radiation curve is obtained assuming that the sample digital number has a linear relationship with the measured blackbody radiance (Hook & Kahle 1996). Once the sample radiance and the downwelling radiance are obtained, the emissivity can be directly calculated from the following equation (Salvaggio & Miller 2001):

$$\varepsilon (\theta_t, \lambda) = [L(h, \theta, \lambda) - L_{DWL}(\lambda)] / [L_{bb}(T_s, \lambda) - L_{DWL}(\lambda)]$$

where:  $\varepsilon (\theta_t, \lambda)$  = spectral diffuse hemispheric target emissivity;  $\theta_t$  = zenith angle of the sensor with respect to the target normal;  $L$  or  $L_s$  = sample spectral radiance or self-emission ( $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$ );  $h$  = altitude of the sensor;  $\theta$  = zenith angle of the sensor with respect to the earth normal;  $T_s$  = target surface temperature;  $L_{bb}(T_s, \lambda)$  = spectral blackbody radiance at a target surface temperature  $T_s$ ;  $L_{DWL}(\lambda)$  = total spectral downwelling radiance from the hemisphere above the material.

The measurements with the field spectrometer were carried out on clear days with no clouds or wind, in order to avoid drifts, once the equipment is very sensitive. For these measurements, oil was placed in porcelain containers covered with aluminum and painted with a black amorphous compound. The measurements included crude oil samples, samples of oil film on water with varied oil thicknesses, and oil-water emulsion.

### **2.3. Sensors & Spectral Convolution**

One of the parallel objectives of this work is to test the possibility to remotely detect and qualify oil types on water using both airborne and orbital sensors. It was then fundamental to convolve oil spectra to the filtering functions of a variety of actual sensors that may be usable to this aim. The value of spectral response for each interval (i.e. band) to be convolved was calculated on the basis of a Gaussian function centered at the maximum point of the distribution of each band. Three different operating sensors were selected for analysis: **(i)** ProspecTIR airborne hyperspectral VNIR-SWIR sensor. This sensor has 357 contiguous spectral bands between 396-2467 nm (VIS-NIR-SWIR), with a resolution of 2.4 to 18 nm in the VNIR interval and 6 to 23 nm in the SWIR interval ([www.spectir.com](http://www.spectir.com)); **(ii)** multispectral Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) sensor on board of the TERRA platform, which offers a total of 14 bands, among which 9 are in VNIR-SWIR and 5 in TIR between 8125 and 11650 nm (Abrams & Hook 2002); **(iii)** SEBASS (Spatially Enhanced Broadband Array Spectrograph System) airborne hyperspectral TIR sensor. This sensor measures at the infrared terrestrial transmission "windows" within two TIR wavelength ranges: 2420–5330 nm and 7570–13520 nm, each measured with 128 bands (Kirkland *et al* 2001).

### **2.4. Multivariate Analysis**

Oil reflectance spectra in the near infrared and shortwave intervals (NIR and SWIR) display large absorption bands resulting from the superposition of several individual reflectance peaks, which makes their interpretation complex. Multivariate statistics can aid the interpretation of such spectra as already successfully experimented with transmittance and absorbance spectra in NIR-SWIR/TIR for crude HCs and their products (e.g., Hidajat & Chong 2000; kallavik *et. al* 2000b; Aske *et al.* 2001; Pasquini *et al* 2007).

A statistical tool in particular, Principal Component Analysis (PCA), can contribute to the exploratory analysis of the spectra, since it enables the reduction of a large number of spectral variables to a few orthogonal variables. Principal components (PCs) are oriented axes, described by eigenvectors and eigenvalues, representing functions of original variables that contain, in decreasing order of redundancy, data structured information. The interpretation of the PCA can be done by means of scores in association with loadings. The score ( $S^*$ ) results from the multiplication of the original data matrix ( $X$ ) by a matrix ( $U$ ) that contains the eigenvectors of the variance-covariance matrix ( $S^*=XU$ ). Therefore, each column of matrix  $S^*$  will have the same variance value of the principal component it represents (i.e. PC1, PC2...PCn). The score is used as an indicator of the location of the samples in each principal component and allows the detection of patterns, clusters, similarities and/or differences between samples. Loadings are the elements of the eigenvectors used to compute the score; i.e., the coefficients of the linear equation defined by the eigenvectors and that determine the scores (Davis 2002). The loading reflects the relative importance of a variable (e.g. reflectance in a given wavelength) for a PC, thus being used to evaluate how much a variable contributes to the variation of the data as a whole.

Another tool, named partial least-squares analysis (PLS), can be used to establish a relationship between the sample spectra and a parameter of interest, in this case the API degree. The fitted model can eventually be used to predict new values. PLS is interesting for this research since it includes a calibration, generation of a mathematical model adequate to the samples and spectral sets, and a model validation. Validation is achieved through the evaluation of the error of the predictions and the quality of the model. The error is expressed by the Root Mean Squared Error of the Calibration (RMSEC) or Root Mean Squared Error of the Prediction (RMSEP) through the following equation:  $[\sum(y_{ip}-y_{ir})^2/n]^{1/2}$ , where  $y_{ip}$  = value of the parameter  $Y$  estimated for sample  $i$ ;  $y_{ir}$  = its reference value; and  $n$  = the number of samples used during the calibration or prediction stage. These errors can be understood as the average modeling or prediction error, expressed in the same units as the original response values. Furthermore, the model quality, as well as its predictive ability, can be evaluated by  $R^2$ , which represents the square of the correlation coefficient between predicted values and measured values.

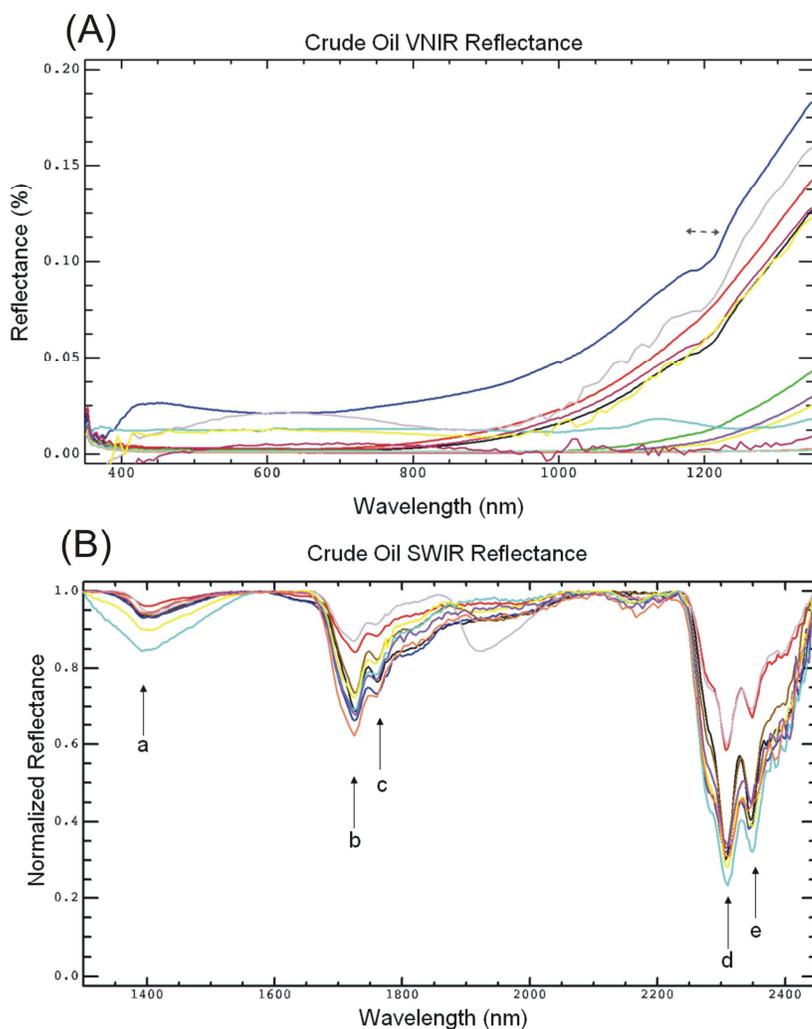
$R^2$  values vary between 0 and 1; values closer to 1 indicate a more robust model (Bebbe *et al.* 1987). Processing for PCA and PLS was carried out using The Unscrambler® software.

### 3. Results

#### 3.1. Results in the VNIR and SWIR range

Diagnostic absorption features were not observed in the VIS interval for pure oils, except for low, flat reflectance spectra that represents an almost constant reflectance value (**Figure 2**). These results corroborate with similar observations found in the literature (e.g. Fingas & Brown 2007). However, the reflectance spectra plateaus between 350 and 1000 nm varied between 2 and 4 % among oil samples. Some variations occurred as a function of the illumination geometry. Water, in the VNIR interval, yields reflectance close to 1%, which is less than those found for oils.

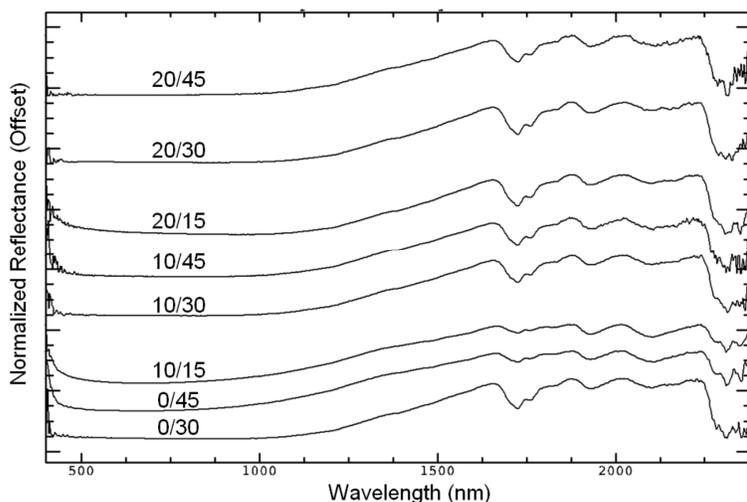
Petroleum Reflectance spectra for NIR-SWIR range is dominated by overtones and combination of organic molecules and compounds (C-H, C=C, C≡C, O-H, C=O, C-N, N-H stretch, C-H bend and hydrogen bands). Some most promising spectral features can be discriminated for all oils investigated here: **(a)** 1390/1410 nm due to O-H first overtone and C-H combinations first overtone; **(b)** at 1720-1730 nm, resulting from the combination of the CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> stretching and the combination of the symmetric and asymmetric CH<sub>2</sub> stretching; **(c)** at 1750- 1760 nm - an overtone of the CH<sub>2</sub> vibration; **(d)** at 2310 nm, due to the combination of the CH<sub>3</sub> asymmetric axial deformation with the CH<sub>3</sub> symmetric angular deformation, or combination of the CH<sub>3</sub> symmetric axial deformation with the CH<sub>3</sub> asymmetric + CH<sub>2</sub> symmetric angular deformation; **(e)** at 2350 nm, yielded by the combination of the CH<sub>3</sub> symmetric axial deformation and the CH<sub>3</sub> symmetric angular deformation. The range 1950-2450 nm is dominated by C-H combinations. In the VNIR some oils present subtle spectral features at 1190/1210 nm as second overtones of C-H (Cloutis 1989, Silverstein & Webster 1998, Kallevik *et. al* 2000).



**Fig. 2.** (a) VNIR reflectance spectra of crude oil indicating range of C-H second overtone. (b) SWIR reflectance spectra of crude oil (continuum removed).

### 3.1.1. VARIATIONS IN SPECTRAL RESPONSE VS. MEASUREMENT AND ILLUMINATION GEOMETRIES

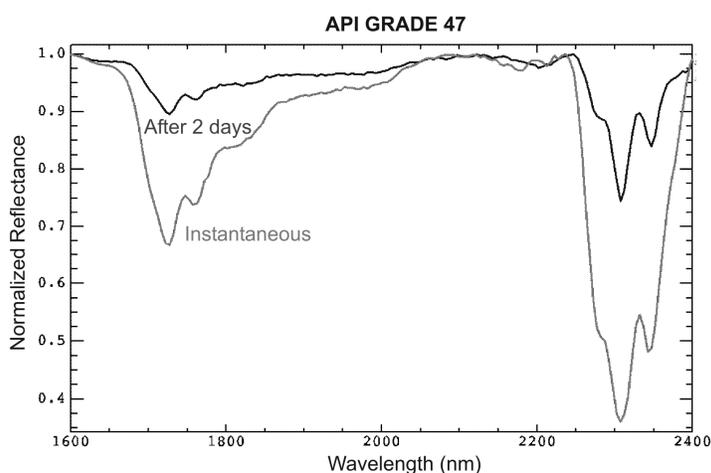
To compare different measurement/illumination geometries, PCA was carried out for each sample measured with different arrangements. In the VNIR-SWIR range, minor differences with angle variations were perceived around 1650 nm (Methyl/CH aromatics), at 1730 nm (methylene), at 1950 nm and at 2050 nm. Lighter oils (i.e. A, B, D and H) measured at 0° (zero angle) yielded spectral plateaus at relative high reflectance values. Heavier oils (i.e. C, O, P, Q, R) measured at higher angles (30°- 45°) produced the highest reflectance values. For the NIR-SWIR interval, despite the slight differences mentioned above, the diagnostic spectral response of the various oils were the same for different measurement and illumination geometries (**Fig. 3**).



**Fig 3.** Spectral reflectance of crude oil ( $^{\circ}$ API 29) measured under different viewing and illumination geometries. The values indicated in the figure (e.g. 0/30) represent, respectively, the angles between the spectroradiometer (fiberoptic) input and the illumination source to the surface normal. The illumination source is always placed to the opposite side of the spectroradiometer input.

### 3.1.2. TEMPORAL VARIATION

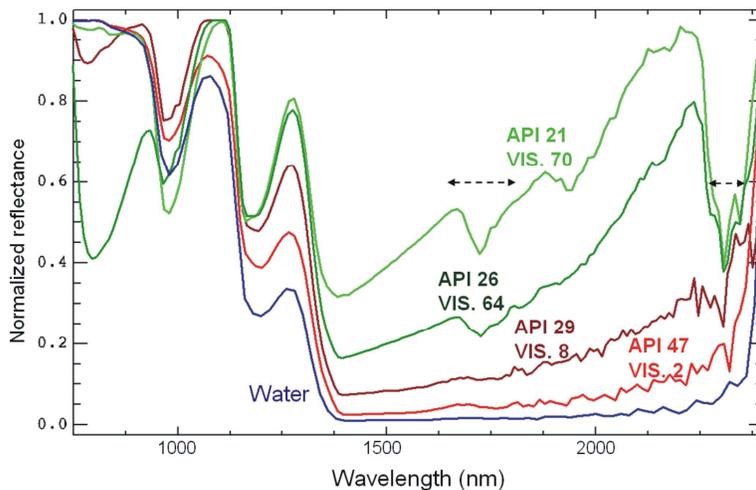
The evaluation of the spectral response of the HCs samples after exposition to the environment suggests that those with higher API degree present larger variations in the intensity of reflectance minima, which is possibly related to loss of volatiles (**Fig. 4**). For the 47  $^{\circ}$ API sample, an expressive decrease in the intensity of the reflectance minima was observed for C-H compounds (combination and overtones). For heavier samples, there is a minor alteration in the intensity of the same peaks.



**Fig. 4.** Reflectance spectra measured between 1600 and 2400 nm for sample with  $^{\circ}$ API 47. Instantaneous measurements are represented in gray and measurements after two days are in black.

### 3.1.3. OIL ON WATER

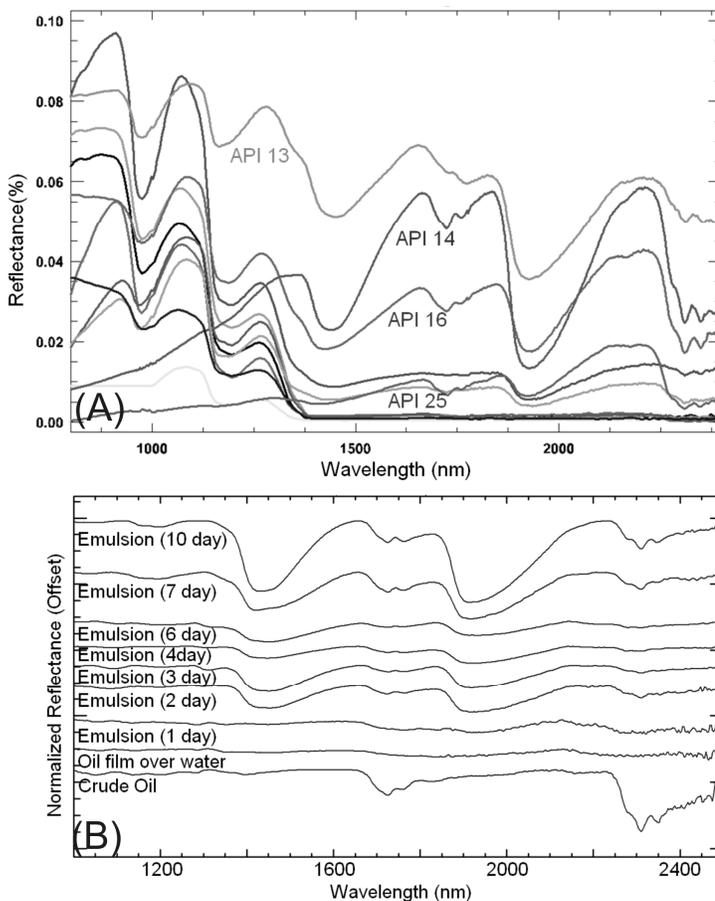
The detection of diagnostic spectral features for oils depends on the thickness and on the oil type. In general, thinner oil films on water makes the spectral characterization of HCs difficult. Spectral features of more viscous, lower °API ( $\sim <27$ ) oils were detected considering thicknesses between 10-30  $\mu\text{m}$ , whereas the spectral characterization of less viscous, higher °API ( $\sim >27$ ) oils were achieved only for thicknesses higher than 100-150  $\mu\text{m}$  (**Fig. 5**).



**Fig. 5.** Normalized (continuum removed) reflectance spectra of oil on water. Oil thickness of 30  $\mu\text{m}$ . Oil viscosities are 2, 8, 64 e 70  $\text{mm}^2/\text{s}$  at 50°C and °APIs are 47, 29, 26, 21, respectively. Note the presence of HC diagnostic features (occasionally subtle), such as those centered at 1700 nm and 2370 nm.

### 3.1.4. EMULSIFIED OIL

In this research, VNIR-SWIR spectra indicated that, although 1 day emulsion partially camouflages the oil spectral features, some HC absorption features are still identifiable, as well as OH features (1,400 e 1,900 nm) (**Fig. 6a**). Besides, as time goes by and emulsion turns strongly mixed and thicker, spectral diagnostic features related to HCs and OH are enhanced. A comparison between the spectral response of oil film on water (spectrum at bottom of **Fig. 6b**) and oil-water emulsions indicates that the latter provides additional means for offshore seepage mapping.

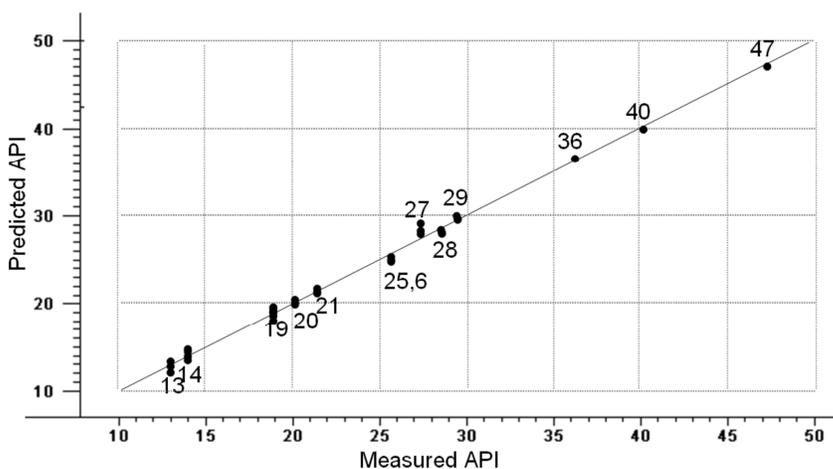


**Fig. 6. (a)** Reflectance spectra of 1 day oil-water emulsion samples. Different API<sup>®</sup> is indicated in the plot. **(b)** Comparison of reflectance spectra of crude oil, oil film over water and oil-water emulsion mixed for different periods. All samples were prepared with an <sup>®</sup>API 19 oil.

These results agree with those presented by Kallevik *et al* 2000, since they indicate the strong influence of water reflection and light scattering by droplets in emulsion reflectance spectra. HC diagnostic features are more intense for F, O, P, and R oils. Due to their high density and viscosity, they do not seem to emulsify with water after one day in the agitator. During weathering, light oils, in particular, preserve branched and aromatic structures but loose linear aliphatic structures, since they are more volatile. In contrast, less intense emulsification of heavy crude oils can be related to their slower and more complex degradations (Pérez-Caballero *et al* 2009). As indicated by FT-IR spectroscopy (Khadim *et al* 1999), stable emulsions are related to increased aromaticity, decreased alkyl side chain lengths, and reduced chain branching.

### 3.1.5. VARIATIONS IN THE SPECTRAL RESPONSE VS HC STATE

*(i) Pure oils.* PCA of continuum-removed reflectance spectra, considering triplicate spectra for each sample, allowed the separation of oils according to °API and the percentage of SARA components. The most important region for the separation of HCs by °API proved to be the 1500-2400 nm range. The partial least-squares analysis (PLS) indicated a RMSEC of 0.312006 and a RMSEP of 0.59669. Correlation coefficients  $R^2$  were 0.99911 and 0.99676, respectively, for measured and predicted values (**Fig. 7**).



**Fig. 7.** Partial Least Square prediction model for °API from continuum-removed reflectance spectra (350 – 2500 nm) of crude oils. The plot indicates the high correlation between the measured and predicted values.

*(ii) Oil on water (127  $\mu\text{m}$  thickness).* PCA of oil on seawater spectra (3 spectra measured for each sample) allowed discrimination according to °API and viscosity. The PLS yielded a RMSEC of 0.997432 and a RMSEP of 1.276742. Correlation coefficients  $R^2$  were 0.989609 and 0.985335, respectively, for measured and predicted values. The most important regions for the identification of patterns in the statistical analysis were between 800-1350 nm and 1900-2400 nm intervals.

*(iii) Emulsified oil.* PCA and PLS processing for samples of oils emulsified with seawater were unable to discriminate °API. Tests were carried out considering specific spectral intervals or the full 350-2400 nm range and raw or normalized (continuum removed) spectra. In order to reach improved results, reflectance spectra of emulsified crude oils were processed by first derivatives. This processing was done via the Savitzky Golay Derivative, with a first derivative order, smoothing of 10 points and polynomial order of 2.

Therefore it was possible to obtain a model with RMSEC of 3.8418 and RMSEP of 4.605461. Correlation coefficients  $R^2$  were 0.7601 and 0.6713, respectively, for measured and predicted values. Although the models are not very robust, they indicate that it is possible to do some inference about the oil  $^{\circ}$ API, even when it is emulsified with water.

(iv) Pure oil reflectance spectra convolved to ProspectTIR and ASTER VNIR-SWIR channels. Pure oil spectra were convolved to the spectral resolution of the ProspectTIR and ASTER sensors. This should provide the means to evaluate the potential use of such sensors to discriminate oils and their respective  $^{\circ}$ APIs. Results obtained for the spectra re-sampled to the ProspectTIR showed that it is possible to discriminate HCs according to  $^{\circ}$ API and viscosity, as well as the percentage of saturated HCs. This separation is mainly due to the differences between NIR and SWIR bands, particularly from the band centered within the 1600-2400 nm range. Regarding the quality of the model, the result of the PLS regression shows a RMSEC of 0.503750, a RMSEP of 1.213664, and a  $R^2$  of 0.997401 and 0.986380, respectively for measured and predicted data.

Although less accurate, the results yielded considering ASTER VNIR-SWIR bands also indicated that HCs can be spectrally separated according to  $^{\circ}$ API and viscosity. The PSL regression shows a RMSEC of 2.653155, a RMSEP of 3.542341, and a  $R^2$  of 0.919624 and 0.839371, respectively, for measured and predicted data. This separation is also due to differences between NIR and SWIR bands, especially due to ASTER bands 3, 4, 6 and 8 (0.78-0.86; 1.60-1.70; 2.185-2.225 and 2.295-2.365 $\mu$ m, respectively). The results were rather distinct, signifying that it possible to qualitatively separate oil types even with only 9 reflective bands recorded by the ASTER sensor.

(vi) Reflectance spectra of oil on water convolved to ProspectTIR and ASTER VNIR-SWIR channels. The spectra for oil on water were re-sampled in the same manner as described above. Considering the ProspectTIR bandwidths, the results indicated that it is possible to spectrally discriminate oils according to  $^{\circ}$ API, mainly due to the differences

between the spectra in the 800 to 1400 nm, followed by those in 1900-2300nm range. The outcome of the PLS regression showed a RMSEC of 1.751713, a RMSEP of 2.396175 and a  $R^2$  of 0.965297 and 0.928614, respectively, for measured and predicted data. For ASTER, the results showed that it is feasible to discriminate light (high °API) and less viscous oils from the heavy (low °API) and more viscous oils, although less accurately. The PLS regression displayed a RMSEC of 3.015365, a RMSEP of 3.728725, and a  $R^2$  of 0.893580 and 0.845103, for measured and predicted data, respectively. The separation is mainly due to the ASTER 3, 4, 5 and 6 bands (0.78-0.86; 1.60-1.70; 2.145-2.185 and 2.185-2.225 $\mu$ m). The results are also considered positive, because it was possible to qualitatively separate oil types based on the spectral response of 9 bands using 127 $\mu$ m thick samples on seawater.

#### (vii) Reflectance spectra of emulsified oil convolved to ProspecTIR and ASTER VNIR-SWIR channels

Reflectance spectra of 1-day emulsified oil convolved to the *ProspecTIR* spectral resolution showed inferior °API prediction models in comparison to the above. RMSEC and RMSEP were 5.886 and 6.2438, respectively;  $R^2$  was 0.355 and 0.3151 for measured and calibration data. Considering ASTER, the model obtained for re-sampled spectra showed a RMSEC of 8.92, a RMSEP of 9.269, and a  $R^2$  of 0.083 and 0.0398.

### **3.2. Results in the TIR range**

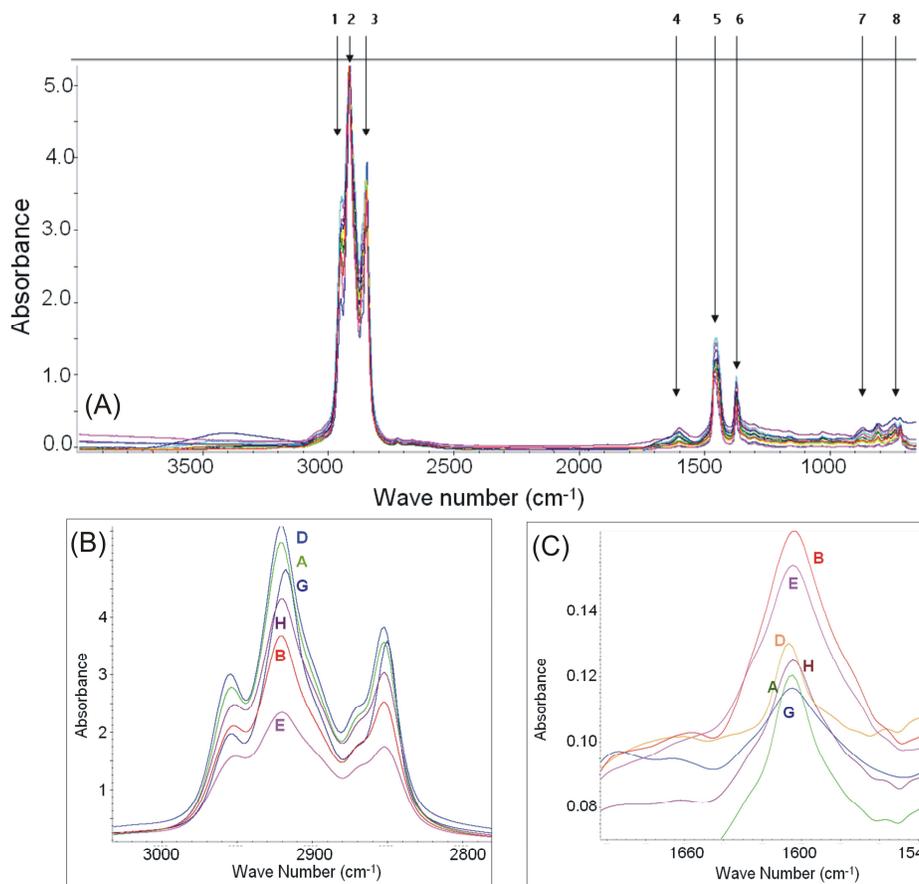
#### **3.2.1 ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (ATR)**

Absorbance spectra (2 to 14  $\mu$ m) were produced from the correction and conversion of ATR spectra for oils samples A,B,D,E,G and H (**Fig. 8**), allowing the identification of several diagnostic spectral features. Based on Cloutis (1989) and Silverstein & Webster (1998), these features can be interpreted as follows: **1-** asymmetric stretching of methyl: 3.39  $\mu$ m (2950  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ ); **2-** asymmetrical stretching methylene: 3.43  $\mu$ m (2920  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ ); **3-** symmetric stretching of methyl: 3.49  $\mu$ m (2867  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ ); (C-H stretching vibrations associated with methyl and methylene groups are generally observed between 2960 and 2850  $\text{cm}^{-1}$ ); **4-** skeletal vibrations involving C-C stretching within the ring of aromatic compounds: 6.24  $\mu$ m

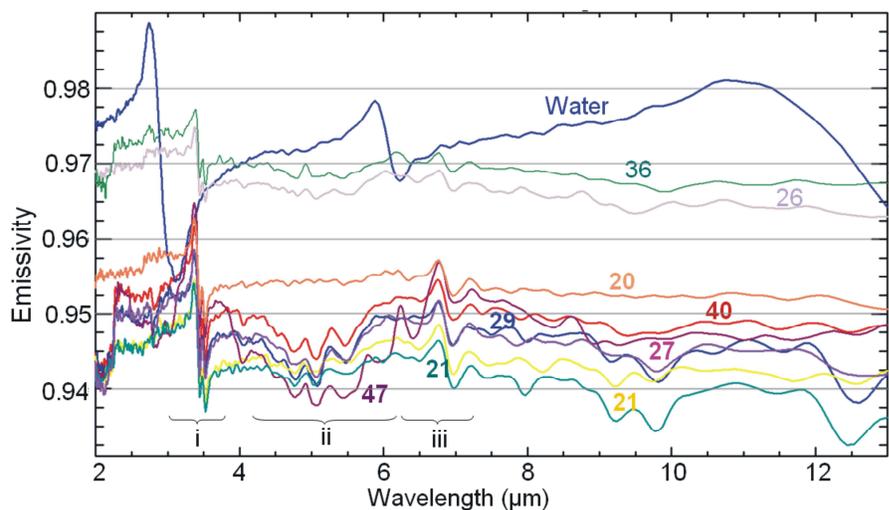
(1603  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\nu\text{C-C}$ ); **5**- asymmetric bending vibrations of methyl + in-plane bending of methylene: 6.88  $\mu\text{m}$  (1454  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 + \delta_{\text{s}} \text{CH}_2$ ); **6**-symmetric bending vibration of alkane methyl: 7.27  $\mu\text{m}$  (1376  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ ); **7**- out-of-plane CH bend of aromatic compounds: 11.54 and 12.32  $\mu\text{m}$  (867 and 812  $\text{cm}^{-1}$ ) (most informative bands in the spectra of aromatic compounds occur between 900 and 675  $\text{cm}^{-1}$ ); **8**- methylene rocking vibration *doublet*: 13.44 and 13.85  $\mu\text{m}$  (744 and 722  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$ ). **Figs. 8b and 8c** display specific TIR spectral intervals where the ATR data allow the discrimination and identification of oils by their relative content of saturated or aromatic HCs. This optically-derived measurements yield results that are roughly equivalent to geochemical determinations.

### 3.2.2. DIRECTIONAL HEMISPHERIC REFLECTANCE (DHR)

Spectral features due to C-H stretching and bending displayed in Directional Hemispheric Reflectance (DHR) spectra are less significant than those observed in transmittance (ATR) spectra. For instance, it is possible to recognize a reflectance minimum (Christiansen Frequency) close to 3300 nm and two reflectance peaks (i.e. emissivity downthrow) close to 3.4 and 3.5  $\mu\text{m}$  (**Fig. 9 e 10**), as already outlined by Salibury *et al.* (1993). It is also feasible to spectrally separate lighter oils (high  $^{\circ}\text{API}$ , lower viscosity, higher % of saturated HCs) from heavier oils (low  $^{\circ}\text{API}$ , higher viscosity, lower % of saturated HCs), observing that between 3.9 and 6.3  $\mu\text{m}$  the reflectance spectra is higher (i.e emissivity is low) and display diagnostic spectral features for lighter oils (i.e. samples D, B, A). Evaluating all spectra illustrated in **Fig. 9**, a flatter spectral response is observed from 6.0  $\mu\text{m}$  towards longer wavelengths, except for weaker vibrations resulting from C-H bending vibrations around 6.8  $\mu\text{m}$ . This flat response is due to the superposition of bands of several HCs types that compose crude oils. Comparing the responses of oils and water, the reflectance of water is generally smaller, except for samples F and G ( $^{\circ}\text{API}$ s 25.6 and 36.2, respectively) within the 3.5 to 4  $\mu\text{m}$  interval.

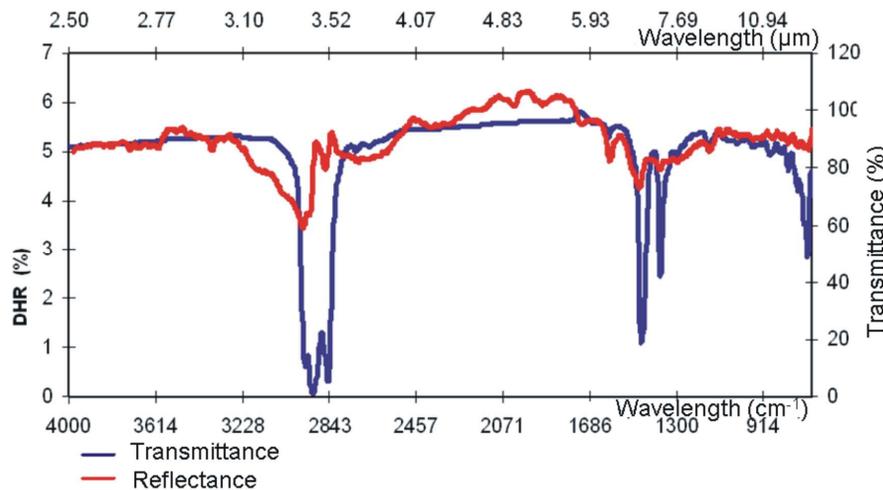


**Fig. 8.** (a) Oil absorbance spectra in the thermal infrared range displayed at  $\text{cm}^{-1}$  scale ( $1 \mu\text{m} = 10,000/\text{cm}^{-1}$ ). Letters indicate the samples described in Table 1. (b) and (c) Absorbance spectra displayed at specific intervals demonstrating that ATR measurements allow determination of the relative content of aromatics (b) and saturates (c) in oil samples. Numbers 1 to 8 are specific features related to HC compounds (see text for explanation).



**Fig 9.** Emissivity spectra of oil and water samples converted from DHR measurements by  $\epsilon\lambda = 1 - R_{\text{DHR}}$ . Three main diagnostic features are highlighted: [i] a reflectance minimum at  $3.3 \mu\text{m}$  and two peaks around  $3.4$  and  $3.5 \mu\text{m}$ , [ii]  $3.9$  and  $6.3 \mu\text{m}$  correlated to saturates quantities in samples, and [iii] a reflectance minimum near  $6.8 \mu\text{m}$ . Oil APIs are displayed at corresponding spectra.

Reflectance (DHR) spectrum is the result of refractive index and the absorption coefficient; in other words, the result of volume and surface scattering (Vincent e Hunt 1968, Salisbury *et al* 1987). Since a transmittance spectrum depends upon the absorption coefficient alone, DHR spectra can be compared to ATR in order to understand which phenomenon is causing its diagnostic spectral features. As indicated in **Fig. 10**, features near 3.4 and 3.5  $\mu\text{m}$  are caused by surface scattering due to the strong absorption coefficients that gives rise to the mirror-like effect of oil spectra comprised within these wavelengths. Besides, other weaker features in the oil transmittance spectra are intensified in the equivalent reflectance spectra. In contrast, reflectance peaks around 6.7 e 7.2  $\mu\text{m}$  seem to be caused mainly by volume scattering, indicating that there was penetration and absorption of the radiation in the oil sample. In the view of the above, it appears that reflectance spectra of oils are mainly dominated by surface scattering.

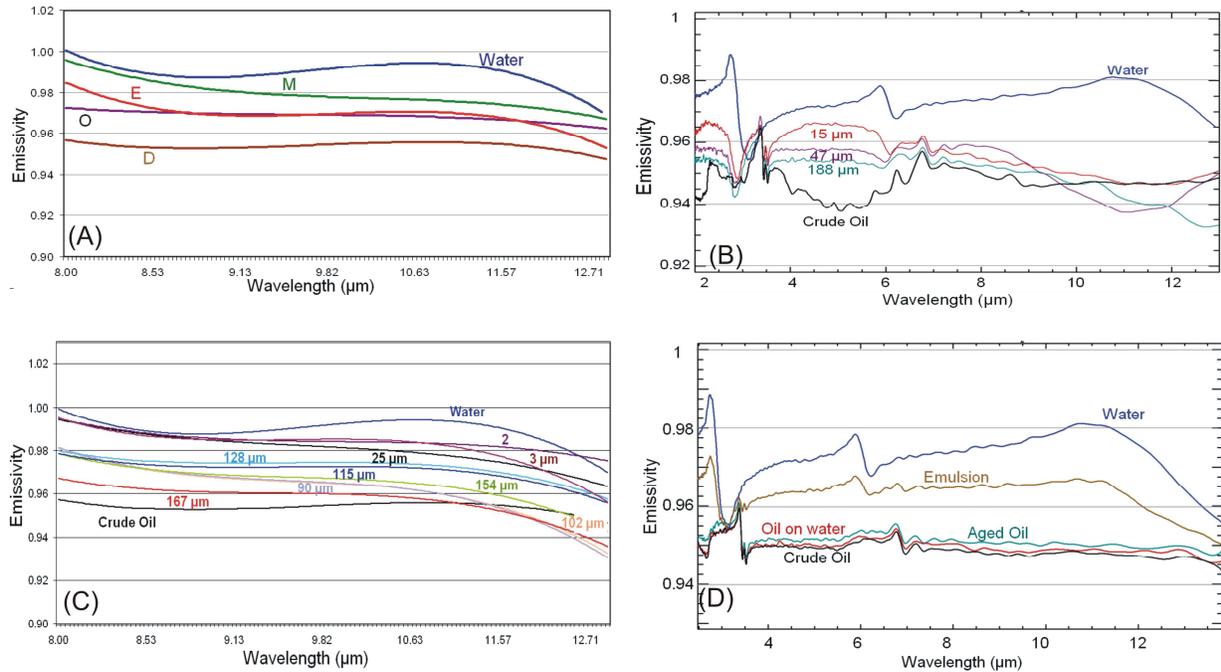


**Fig 10.** Comparison of transmittance and reflectance spectra of crude oil sample (°API 47) indicating portions dominated by surface scattering (3.4/3.5  $\mu\text{m}$ ) and volume scattering (6.8/7.2  $\mu\text{m}$ ).

### 3.2.3. EMISSIVITY

Emissivity can be calculated from the directional hemispheric reflectance data using the Kirchhof law ( $E=1-R_{(DHR)}$  Nicodemus 1965) (**Fig. 9**), or it can be measured directly, for example, in the field. **Fig. 11a** exhibits the emissivity spectra of samples D, E, Q and R, plus water, measured in the field. Oil emissivity proved lower than that of water, a feature also reported on earlier work (e.g., Buettner and Kern, 1965; Salisbury *et al.* 1993). Oils are also mostly spectrally featureless (i.e., flat spectra) within the

atmospheric window between 8- 14 $\mu\text{m}$ , considering measurements produced in the field and obtained from DHR measurements in the laboratory. Key absorption features of crudes were only depicted between 3.3-3.5 $\mu\text{m}$ , 4-6 $\mu\text{m}$  and around 6.8 $\mu\text{m}$ .



**Fig. 11.** (a) Field emissivity spectra for oil samples D, E, Q and R, plus water, in the 8-13  $\mu\text{m}$  interval. Laboratory (b) and field (c) emissivity measurements of crude oil D ( $^{\circ}\text{API}$  47) on water, considering different oil thicknesses (2, 3, 25, 90, 102, 115, 128, 154, 167 microns). (d) Emissivity spectra of crude oil, oil on water, oil-water emulsion and water samples. All samples were prepared with  $^{\circ}\text{API}$  14 oil. Note that oil spectral features are missing or camouflaged on oil-water emulsions.

*(i) Variations in the Emissivity of Oil on Water.* Emissivity of oils on seawater was measured both in the field and in the laboratory. The resultant spectra (**Figs. 11b and 11c**) indicate that for the 8-14  $\mu\text{m}$  interval the water emissivity is always higher than that of the water covered with an oil film, regardless the film thickness. Some HCs diagnostic spectral features, although subtle, are observed within 3.3-3.5 $\mu\text{m}$  and close to 6.8  $\mu\text{m}$ . However, typical features between 4-6 $\mu\text{m}$  are camouflaged when oil is on water. Salisbury *et al.* (1993) reported that oils at “all thickness displayed the same spectra as thicker slicks” in their research. In contrast, our experiments showed that some features are masked in thinner films and that the emissivity plateau varies with oil

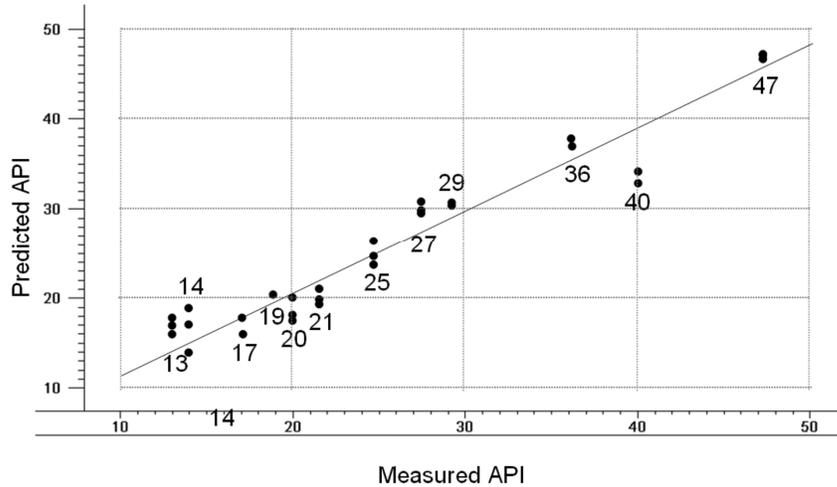
thickness. Therefore, thinner films have smaller contrast between water and oil film emissivity than thicker films.

(ii) Variations in the Emissivity of Emulsified Oil. **Fig. 11d** indicates that HCs diagnostic features are camouflaged in oil emulsions. Emulsified oil spectra tend to be similar to water spectra. These results suggest that the detection of emulsified oil on water based on emissivity measured in the 3-14 $\mu\text{m}$  range is a difficult task, as most key spectral features are masked. The case is further complicated within the 8-14 $\mu\text{m}$  atmospheric window. Emissivity values of thinner oil films on water are comparable those of seawater in this spectral range.

#### 3.2.4. EMISSIVITY VARIATIONS DUE TO OIL TYPES

Emissivity data yielded from lab DHR measurements were submitted to PCA and PLS regression analysis in a similar approach as previously completed for VNIR-SWIR reflectance data.

(i) Pure oil. PCA of emissivity spectra (2.5 - 14 $\mu\text{m}$ ) allowed a qualitative separation of oils according to  $^{\circ}\text{API}$  and viscosity. The most important region for the separation of samples by  $^{\circ}\text{API}$  proved to be the 3-3.5 $\mu\text{m}$  and 4-6 $\mu\text{m}$  intervals, where oil diagnostic spectral features occur. On the other hand, highly significant regions for the separation of oil types considering their aromatic content are those between 3.3-3.5 $\mu\text{m}$  and above 8 $\mu\text{m}$ , where diagnostic features of aromatic constituents are positioned. These PCA results show a strong coherence with ATR and DHR data. The region between 4-6 $\mu\text{m}$ , indicated by PCA as a key for isolation of oil types, is an exceedingly transparent region that displays very high (ATR) transmittance. DHR spectra, on its turn, indicate that heavier oils (i.e. darker oils) reflect less than lighter ones. PLS results yielded a RMSEC of 2.064511, a RMSEP of 3.342356, and a  $R^2$  of 0.970976 and 0.932614, respectively for calibration and prediction values (**Fig. 12**).



**Fig. 12.** Partial Least Square predictive model for °API from emissivity spectra (2.5 – 14 μm) of crude oils. The plot indicates the correlation between the measured and predicted values.

*(ii) Pure oil emissivity spectra convolved to SEBASS and ASTER TIR channels.* Pure oil emissivity spectra were convolved to SEBASS 128 thermal channels comprised between 2.42 to 5.33 and 7.57 to 13.51 μm. Our analysis suggests that using SEBASS it is possible to separate less viscous, light oils from more viscous, heavy oils. PC1 and PC2 concentrate loadings from SEBASS bands 3 to 8 (3.9-8.6 μm) and seem mostly responsible for distinction of oil types. The results of the PLS regression analysis indicate a RMSEC of 2.601811, a RMSEP of 4.041174, and a R<sup>2</sup> of 0.956073 and 0.7907686, respectively for calibration and prediction. PCA of emissivity spectra re-sampled to ASTER 5-bands thermal spectral resolution proved inefficient to separate oils qualitatively, even considering normalized, continuum-removed spectra. This result was expected since oils are spectrally featureless in the atmospheric window spanning from 8 to 14 μm, interval within which the ASTER thermal bands are positioned. In this range, crude oil types show only a relative variation in the overall emissivity spectra in relation to water or to oil films on water.

#### 4. Discussion

The use of multivariate statistics to study hydrocarbons and derivatives is traditionally based on transmittance or absorbance spectra for the NIR-SWIR interval (e.g., Hidajat and Chong 2000, Aske *et al.* 2001). In this work, reflectance and emissivity spectra were pioneerly tested to discriminate and identify different oil types and their mixtures with seawater, among other variations. Tests included re-sampling of the VNIR-

SWIR and TIR spectra for key, operational, orbital and airborne remote sensing systems.

Our experiments demonstrated that it is possible to spectrally differentiate between crude oils with distinct °API and viscosity. These positive outcomes comprise not only pure crudes measured at full lab resolution spectra, but also oil films on seawater and spectra resampled to the spectral bandwidths of ProspectTIR (VNIR-SWIR) and SEBASS (TIR) hyperspectral imaging systems and the ASTER (VNIR-SWIR-TIR) multispectral sensor (Table 2).

**Table 2.** Comparison of PLS results for °API prediction based on reflectance and emissivity spectra. The Root Mean Squared Error of Calibration (RMSEC) and the Root Mean Squared Error of Prediction (RMSEP) were employed for a quantitative assessment of the results.

	VNIR / SWIR							TIR		
	Crude Oil			Oil Standing Over Water			Emulsion	Crude Oil		
Spectra	Full	ProspectTIR	ASTER	Full	ProspectTIR	ASTER	Full	Full	SEBASS	ASTER
RMSEC	0.312	0.504	2.653	0.997	1.752	3.015	3.842	2.065	2.602	Not
RMSEP	0.597	1.214	3.542	1.277	2.396	3.729	4.606	3.342	4.041	Possible

PCA and PLS regression analysis provided efficient models to remotely characterize pure oils and oil on water, according to reflectance and emissivity spectra. This approach based on multivariate statistics is particularly interesting as its fast and allow for the evaluation of several variables simultaneously with precision and accuracy. Moreover, researchers who are less experienced in spectral interpretation can characterize new targets only by inserting their spectra into the models. Our oil spectral dataset can be resampled for any sensor resolution to evaluate its potential to detect/characterize oils remotely, prior to surveying. This notion makes it possible to generalize the use of the oil spectral library and the variations experimented here for both exploration and environmental monitoring activities in the petroleum industry.

We demonstrated here that not only pure oil emissivity is lower than seawater emissivity (as also earlier reported by Buettner and Kern, 1965; Salisbury *et al.* 1993), but that the same applies to oil on seawater, emulsified oil and oil mixed with water.

Field emissivity measurements were more troublesome to obtain in comparison to lab equivalents. Difficulties comprised the correct calibration of the FTIR instrument,

target temperature setting and atmospheric correction. Infrared detectors also have the disadvantage of needing cooling to avoid noise. These factors, associated with the low emissivity contrast of the materials under investigation, demanded careful acquisition and interpretation of field emissivity data. Laboratorial emissivity data were therefore considered more reliable for analysis. Results indicated key differences in the emissivity spectra of petroleum samples according to some of their SARA components (i.e. saturated, aromatics). Such differences are particularly appealing in the atmospheric window from 3 $\mu\text{m}$  to a 5 $\mu\text{m}$ , despite preceding claims that optical imaging systems operating in this interval are only marginally useful (e.g., Fingas & Brown 2007). In fact, oil emissivity signatures are definitely of limited use within Earth's 8 a 14  $\mu\text{m}$  atmospheric window. In this TIR range, oils lack in any characteristic spectral features (minima and maxima) that enable their prompt discrimination.

Therefore, on Earth, oils types can be mapped out and qualified remotely only when TIR wavelengths considered extrapolate the classic 8 to 14 $\mu\text{m}$  interval. Remarkably, it is worth mentioning that the atmospheric windows in other planets or moons may allow the qualitative separation of HCs according to emissivity spectra or alike, as observed in Titan, one of Saturn's moons (e.g., Clark *et al.* 2006; Brown et al., 2008).

## 5. Conclusions

The spectral characterization of HC samples in the VNIR-SWIR (0.4-2.5  $\mu\text{m}$ ) interval allows the following foremost conclusions: (i) reflectance spectra determined for different liquid hydrocarbons showed diagnostic features in the NIR and SWIR range; in the VIS range, spectra are mostly flat, but depending on the measurement geometry, variations may occur only as regards the overall reflectance level in relation to seawater; (ii) measurement and illumination geometries do not alter the spectral response of oils to the extent that their diagnostic features could not be characterized; (iii) viscous oil films on water display diagnostic spectral features when thicker than approximately 20 $\mu\text{m}$ ; (iv) although oil-water emulsions may camouflage spectral features, it is still possible to

detect diagnostic features of the HC content; besides, these features vary with the emulsion period.

Still in the VNIR-SWIR range, the qualitative separation of HCs based on PCA and PLS regression techniques indicates that: (i) lab-measured spectra of different crude oils allow the indirect determination of their °API and viscosity and, subordinately, the percentage of their SARA components; (ii) oil films on water can be spectrally discriminated according to oil type (i.e. light or heavy (°API and viscosity)); (iii) oil types are spectrally discernible when they constitute emulsions with water, but less accurately; (iv) spectra of pure crude oils and crude oil films on water, re-sampled to the 357 VNIR-SWIR channels of PropecTIR hyperspectral sensor and to the 9 VNIR-SWIR channels of the ASTER sensor, still permit a qualitative separation based on their spectral signatures.

In the TIR range, transmittance and absorbance spectra derived from Attenuated Total Reflectance (ATR) measurements allow the recognition of spectral features directly related to the petroleum chemical composition. DHR data converted to emissivity spectra display some of these features masked out, particularly considering thin films of oil on water. Regarding oil-water emulsion, oil emissivity spectral features can be camouflaged. Within the classic 8-12  $\mu\text{m}$  TIR atmospheric windows, oils lack in expressive diagnostic spectral features.

Emissivity spectra measured in the field or derived from DHR measurements indicate that: (i) for the 8 to 14 $\mu\text{m}$  interval, the water emissivity is always higher than that of water with an oil film or the crude oil itself; (ii) emissivity of oil-water emulsions are closely similar to water emissivity and, consequently, higher than the emissivity of oil on water. When processed by PCA the emissivity spectra, either normalized by the continuum removal or not, allow the separation of oils according to their °API degree. Oils can also be qualitatively separated when their spectra are re-sampled to the thermal channels of the SEBASS hyperespectral sensor (128 channels between 2,42–5,33  $\mu\text{m}$  and another 128 channels between 7,57–13,52  $\mu\text{m}$ ). This, however, is not reproduced for oils imaged by the ASTER TIR system with only 5 channels within the 8-14  $\mu\text{m}$  interval.

Considering the oil spectral responses between 0.4 and 14  $\mu\text{m}$ , sensors presently in operation and the results obtained in this study, it is clear that the NIR-SWIR spectral range, as well as some specific TIR intervals, can be successfully used for the qualitative remote characterization and classification of hydrocarbons. The data, methods and information produced in this research can be operationally tested in offshore petroleum exploration, and also adapted for environmental monitoring of oil seepage in coastal regions.

## Acknowledgements

The authors are grateful to Beatriz Ribeiro Luz and James Crowley (United States Geological Survey) for extensive help with the spectral measurements at the USGS labs and discussions of the results. We also thank Prof. Jarbas J. R. Rohwedder (University of Campinas) for assistance with the Unscrambler software. CNPq is acknowledged for the PhD and Research grants.

## References

- Abrams, M., Hook, S. (2002). *ASTER User Handbook*. Version 2. Jet Propulsion Laboratory, 135 p. ([www.science.aster.ersdac.or.jp/](http://www.science.aster.ersdac.or.jp/))
- Aske, N., Kallevik, H. &, Sjöblom J. (2001). 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.
- Berry, J.L. & Prost, G.L. (1999). Hydrocarbon Exploration. In: A.N. Rencz. *Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*. 3ed., Vol 3. John Wiley & Sons, Inc., pp: 449-503pp.
- Bebbe, K.R., Kowalski, B.R. (1987). An introduction to Multivariate Calibration and Analysis. *Anal Chem.*, 59 (17), 1007A-&.
- Buettner, J.K. & Kern, C.D. (1965). The determination of Infrared Emissivities of terrestrial surfaces, *J. Geophys. Res.*, 70, 1329-1337.
- Byfield, V. & Boxall, S.R. (1999). Thickness Estimates and Classification of Surface Oil Using Passive Sensing at Visible and Near Infrared Wavelengths. International Geoscience and Remote Sensing (IGARSS), 99, *Proceedings, IEEE 1999*, vol 3, 1475-1477.
- Brown, R.H., Soderblom, L.A., Soderblom, J.M., Clark R.N., Jaumann R., Barnes J.W., Sotin C., Buratti B., Baines K.H. & Nicholson P.D., (2008), The identification of liquid ethane in Titan's Ontario Lacus, *Nature*, 454, 607-610.
- Clark, R.N., Curchin, J.M., Brown, R.H., Cruikshank, D.P., Jaumann, R., Lunine, J., Hoefen, T.M., Baines, K.H., Buratti B.J., Barnes, J., Nicholson, P.D. (2006). Detection of widespread aromatic and aliphatic hydrocarbon deposits on Titan's surface observed by VIMS. In: *Am. Geophys. Union Annual Fall Meeting Proceedings*. Abstract P11A-03.
- Cloutis, E.A. (1989). Spectra Reflectance Properties of Hydrocarbons: Remote Sensing Implications. *Science*, 245, 165-168.

- Davis, J. (2002). *Statistics and Data Analysis in Geology (Analysis of Multivariate Data)*. (pp: 461-600) 3<sup>o</sup> Ed. John Wiley & Sons EUA.
- Fingas, F.M. & Brown, C.E. (2007). Oil Spill Remote Sensing: A Forensic Approach. In Wang Z & Stout S. (Ed) In Oil Spill Environment Forensics (pp: 419-447) Academic Press / Elsevier.
- Hidajat, K. & Chong, S.M. (2000). Quality Characterisation of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. *J. Near Infrared Spectrosc*, 8, 53-59.
- Hook, S. & Kahle, A.B. (1996). 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.
- Kirkland, L.E., Herr, K.C., Salisbury, J.W. (2001). Thermal Infrared Spectral Band Detection Limits for Unidentified Surface Materials *Applied Optics*, 40, 4852-4862.
- Kallevik, H., Hansen, S.B., Sæther, O., Kvalheim, O.M., Sjöblom J. (2000a). Crude Oil Model Emulsion Characterized by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Techniques. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 21(3), 245-262.
- Kallevik, H., Kvalheim, O.M. and Sjöblom J. (2000b). Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 494–504.
- Khadim, M.A., Sarbar M.A. (1999). Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 23, 213–221
- Nicodemus, F.E. (1965). Directional Reflectance and Emissivity of an Opaque Surface. *Applied Optics*, 4 (7), 747-773.
- Otremba, Z. & Piskozub, J. (2004). Modeling the bidirectional reflectance distribution function (BRDF) of seawater polluted by an oil film. *Optics Express*, 12 (8), 1671 – 1676.
- Pasquini, C., Bueno, A.F. (2007). Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 86, 1927–1934.
- Pérez-Caballero, G., Andrade, J.M., Muniategui S., Prada D. (2009). Comparison of single-reflection near-infrared and attenuated total reflection mid-infrared spectroscopies to identify and monitor hydrocarbons spilled in the marine environment. *Anal Bioanal Chem*, 395, 2335–2347.
- Salisbury, J.W., D’Aria M., Sabins Jr. F.F. (1993). Thermal Infrared Remote Sensing of crude oil slicks. *Rem. Sens. Environ*. 45, 225-231.
- Salisbury, J.W., Wald A., D’Aria D.M. (1994). Thermal-infrared remote sensing and Kirchhoff's law 1. Laboratory measurements. *J Geophys Res*, 99 (B6), 11897–11911.
- Salisbury, J.W., Hapke, B., Eastes, J.W. (1987). Usefulness of Weak Bands in Midinfrared Remote Sensing of Particulate Planetary Surfaces. *J. Geophys. Res.* **92** (B1): 702-710.
- Salvaggio, C. & Miller, C.J. (2001). Methodologies and Protocols for the collection of microwave and Longwave Infrared Emissivity Spectra Using a Portable Field Spectrometer. In S.S. Shen and M. Descour (Eds). *Algorithms for Multispectral, Hyperspectral and ultraspectral imagery VII. Proceedings of SPIE*, Vol. 4381 (pp. 539-548).
- Silverstein, R.M. & Webster, F.X. (1998). Infrared Spectroscopy In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York, Ed. Wiley. pp.: 70-105, 1998.
- Spragg, R. A. (2000). IR Spectroscopy Sample Preparation Methods. In J. C. Lindon (Ed.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (pp. 1058–1066). New York: Academic Press.
- Winkelmann, K.H. (2005). *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*. PhD Dissertation. University of Cottbus – Germany. 236 p.

# CAPÍTULO 3

# Determinação Remota do grau API e composição SARA de Petróleos Exsudados em Bacias Oceânicas

## Abstract

Crude oils can be classified based on their API gravity or their SARA components (i.e. saturated, aromatics, resins, and asphaltenes). This work evaluates the possibility to infer such oil's characteristics by means of reflectance spectroscopy and multispectral and hyperspectral imagery. Reflectance spectra (0.35-2.5  $\mu\text{m}$ ) of oils and films of oil on water were measured under laboratory conditions using the FieldSpec FR spectroradiometer. Multivariate statistics (i.e. principal component and partial least square analysis) was used to evaluate these spectra, considering both the spectral resolution at laboratory measurements (2150 bands) and the spectral resolution offered by current orbital sensors (i.e. Hyperion (220 bands) and ASTER (9 bandas)). The statistical approach made it possible to establish predictive models based on the correlation of oil composition and its spectral response. Consequently, it was possible to remotely assess the oil quality of a particular seepage from the Campos Basin (Brazil). This oil has a known API gravity ranging between 19-22, 40-49 % mass/mass of saturated, 33-25 of aromatics, 20-28 of resins and 3-1.5 of asphaltenes. The remotely retrieved values based on the spectral response of the seep are within the actual range and are exceptionally similar: API gravity of 19.6 and 45.38% mass/mass of saturated, 26.91 of aromatics, 24.61 of resins and 2.14 of asphaltenes. This result indicates the potential of this methodology, firstly proposed in this work, for the indirect inference of API gravity and SARA composition based on remote sensing data and techniques.

**Key-Words:** seepage, spectroscopy, remote sensing, API, SARA.

1. Introdução & Contextualização Teórica .....	94
1.1. Petróleo .....	94
1.2. Comportamento espectral e propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos .....	96
2. Materiais & Métodos .....	98
2.1. Materiais: Oleoteca da UNICAMP .....	98
2.2. Métodos .....	98
2.2.1. Diferenciação Física (densidade), Química e Espectrorradiométrica de Petróleos Brasileiros	98
2.2.3 Quimiometria: Interpretação e Predição de Informações Qualitativas de Petróleos a partir de sua assinatura ultraespectral .....	99
3. Resultados .....	102
4. Estudo de Caso: Aplicação à Situação Real .....	105
4.1. Características e Pré-processamentos dos Dados ASTER .....	106
4.2. Interpretação e Predição de Informações Qualitativas de Petróleos em Função de sua Assinatura Multiespectral (ASTER) .....	106
5. Discussão .....	108
6. Conclusões .....	109
7. Agradecimentos .....	110
8. Referências Bibliográficas .....	110

## 1. Introdução & Contextualização Teórica

O sensoriamento remoto pode ser utilizado como ferramenta na exploração petrolífera, bem como no monitoramento ambiental. Considerando os recentes avanços tecnológicos, dados óticos vêm se tornando cada vez mais acessíveis, como é o caso, por exemplo, daqueles do sensor *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer* a bordo do satélite Terra. Apesar das limitações deste tipo de dado para situações de mal tempo (i.e. cobertura de nuvens), o mesmo auxilia na segmentação de manchas de óleo no mar (e.g. Lorenzetti *et al.*, 2006), bem como permite inferências qualitativas sobre o óleo (e.g., Lammoglia & Souza Filho, 2009a; 2009b; Wettle *et al.*, 2009). O conhecimento empresarial da qualidade do óleo presente nas manchas sobre a água permite melhor tomada de decisão no processo exploratório. Em paralelo, numa situação de monitoramento ambiental, esta informação pode auxiliar no rastreamento da proveniência do óleo no caso de vazamentos de dutos, navios ou, ainda, descartes ilegais.

Este trabalho objetiva, a partir de dados de espectroscopia de reflectância, explorar a possibilidade de caracterização remota de petróleos de acordo com as frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). As medidas espectrais geradas em condições de laboratório associadas a modelos computacionais serão testadas para uma situação real de registro de uma mancha de hidrocarbonetos na Bacia de Campos.

### 1.1. Petróleo

O petróleo no estado líquido é uma mistura oleosa, inflamável, comumente menos densa que a água e com cor variando entre negro e castanho-claro. É constituído basicamente por uma mistura de componentes químicos orgânicos (hidrocarbonetos-HCs) que, a depender do tamanho das moléculas e pressão ambiente, se apresenta na forma gasosa ou líquida. Segundo o Instituto Americano do Petróleo (API), todos os petróleos contêm substancialmente uma ampla variedade de hidrocarbonetos em quantidades diferentes, de modo que suas características (i.e. densidade, coloração, viscosidade, quantidade de gás e resistência a oxidação) também são distintas. A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de

hidrocarbonetos, no entanto, é aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes petróleos. A análise de qualquer óleo elementar cru típico (em % peso) inclui: hidrogênio (11 a 14%), carbono (83 a 87%), enxofre (0,06 a 8%), nitrogênio (0,11 a 1,7), oxigênio (0,1 a 2%) e metais (até 0,3%) (Hunt, 1979; Tissot & Welte 1984; Thomas, 2001).

O petróleo pode ser caracterizado pelo grau de densidade API, do Instituto Americano do Petróleo (<http://www.api.org>). Este grau é definido por:  $\%API = [(141,5/\text{densidade específica}) - 131,5]$ . De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), óleos brutos ultrapesados têm  $\%API < 12$ ; óleos pesados têm  $\%API < 22$ , óleos médios têm  $\%API$  entre 22 e 31, enquanto óleos leves têm  $\%API > 31$ . Os termos “pesado” e “viscoso” são muitas vezes utilizados de forma indistinta para definir os óleos pesados, pois óleos pesados tendem a ser mais viscosos (Thomas, 2001; Alboudwarej *et al.*, 2006).

A caracterização de hidrocarbonetos, particularmente de sua fração mais pesada, pode ser realizada através do comportamento de solubilidade dos constituintes em solventes orgânicos parafínicos e aromáticos, o que classifica as frações em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), expressos como porcentagem em peso, solubilidade e cromatografia (Alboudwarej *et al.*, 2006). Estes são **hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas e asfaltenos**. Os **hidrocarbonetos saturados**, também conhecidos com alcanos e parafinas, compreendem alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos), incluindo cadeias longas de hidrocarbonetos do tipo  $C_nH_{2n+2}$ . Os **hidrocarbonetos aromáticos** comportam moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre aromáticos. Nesse caso, os aromáticos incorporam mais um anel de benzeno [ $C_6H_6$ ] em comparação aos saturados. As **resinas e asfaltenos** são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, que fazem parte da fração não-volátil do petróleo, também denominada de resíduo. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim, precipitam com n-hexano. Têm estrutura complexa, constituída de núcleos aromáticos, anéis cíclicos saturados e cadeias alifáticas. Geralmente contêm heteroátomos S, N e O. As resinas são compostos de estrutura

química semelhante a dos asfaltenos, porém, em geral, são menos polares, possuem pesos moleculares inferiores e aromaticidade menor. São constituintes mais solúveis em n-pentano [C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>] ou em n-heptano [C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>], porém insolúveis no propano (Zílio & Pinto, 2002).

### **1.2. Comportamento espectral e propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos**

Como sumarizado no trabalho de Winkelmann (2005), ligações Carbono-Hidrogênio (C-H, C-H<sub>2</sub> e C-H<sub>3</sub>), grupos hidroxila (O-H), ligações duplas e triplas de asfaltenos e aromáticos, grupos carboxila (C=O), éteres (C-O-C), grupos amino (N-H) e outros grupos estruturais de grupos orgânicos, exibem características de vibrações fundamentais evidentes entre 2,5 μm (4.000 cm<sup>-1</sup>) e 6,67 μm (1.500 cm<sup>-1</sup>). Além disso, exibem sobretons (*overtone*) e combinações (*combination tones*) no intervalo do visível-infravermelho entre 0,5 μm (20.000 cm<sup>-1</sup>) e 6,67 μm (1.500 cm<sup>-1</sup>), tal como pode ser observado nas **Tab. 1** e **Tab. 2**.

Em relação ao comportamento espectral dos hidrocarbonetos, as regiões do espectro podem ser abordadas com base nos seguintes intervalos: **(i)** de 11 a 25 μm são observadas as bandas fundamentais das estruturas dos aromáticos e ligações de átomos pesados; **(ii)** entre 7,6 e 11,1 μm há interação complexa de vibrações e não é possível a identificação de grupos estruturais ou funcionais; **(iii)** entre 4,0 e 6,7 μm são registradas as bandas fundamentais, vibrações de estiramento das ligações duplas e triplas (C=O, C=C, C=N, C≡C, C≡N, etc); **(iv)** entre 2,5 e 4,0 μm são registradas as bandas fundamentais, vibrações de deformação axial de átomos leves (C-H, O-H, N-H, etc), e **(v)** entre 0,8 e 2,5 μm observa-se sobretons e bandas de combinação das bandas fundamentais (Cloutis, 1989; Silverstein & Webster, 1998; Winkelmann, 2005).

Cloutis (1989) concluiu que o intervalo mais promissor para detecção de bandas orgânicas de absorção está próximo de 1,7 μm e entre 2,2 e 2,5 μm. Ademais, são regiões do espectro onde há alta transmitância da radiação solar (i.e. janelas atmosféricas) e, conseqüentemente, são de maior interesse do sensoriamento remoto.

**Tab 1.** Vibrações Fundamentais de hidrocarbonetos. Fonte: Cloutis (1989) e Silverstein & Webster (1998)

Composto		Tipo de Deformação	Vibrações Fundamentais	
			cm <sup>-1</sup>	μm
[1]	C-H	Deformação axial de C-H (Alcanos e Aromáticos)	3032	3,30
[2]	CH <sub>3</sub>	Deformação axial assimétrica de metila (Alcanos)	2950	3,39
[3]	CH <sub>2</sub>	Deformação axial assimétrica de metileno (Alcanos)	2920	3,42
[4]	CH <sub>3</sub>	Deformação axial simétrica de metila (Alcanos)	2875	3,48
[5]	CH <sub>2</sub>	Deformação axial simétrica de metileno	2850	3,51
[6]	C=O	Deformação axial de carbonila	1700	5,88
[7]	C	Deformação axial de C (anel aromático)	1600	6,25
[8]	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	Deformação angular assimétrica de metila + simétrica de metileno (Alcanos)	1450	6,90
[9]	CH <sub>3</sub>	Deformação angular simétrica de metila (Alcanos)	1375	7,27
[10]	C-H	Deformação Angular Fora do plano das Ligações C-H do anel (Aromáticos Mononucleares e Polinucleares)	900 a 675	11,1 a 14,8
[11]	C-H	Deformação Angular Fora do Plano de C-H em naftênos	862 a 735	11,6 a 13,6

**Tab. 2.** Sobretons e Combinações de moléculas orgânicas. Fonte: Cloutis (1989).

Sobretons e Combinações	Comprimento de Onda (μm)
2*[1]	1,65
[1]+[3]	1,68
2*[2]	1,69
[1]+[6]	1,7
2*[3]	1,71
[2]+[4]	1,72
[3]+[3]	1,73
2*[4]	1,74
2*[5]	1,75
[5]+[6]	2,2
[3]+[7]	2,21
[5]+[7]	2,25
[2]+[8]	2,27
[3]+[8]	2,29
[2]+[9], [4]+[8]	2,31
[5]+[8]	2,33
[4]+[9]	2,35
[5]+[9]	2,53

## 2. Materiais & Métodos

### 2.1. Materiais: Oleoteca da UNICAMP

Esse trabalho contou com 17 amostras de hidrocarbonetos provenientes de várias bacias produtoras brasileiras e que constam do acervo da UNICAMP. Dentre estas amostras, 12 são de composição conhecida (**Tab. 3**). Para as demais, somente o grau API é versado: amostra 13 = °API 21, amostra 14 = °API 25.6, amostra 15 = °API 36, amostra 16 = °API 19.2 e amostra 17 = °API 17.

**Tabela 3:** Amostras de hidrocarbonetos disponíveis

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
°API	40,2	29,4	47,2	21,3	36,2	27,4	27,7	28,1	14,4	19,4	13	20
Viscosidade a 20* (mm <sup>2</sup> /s)	5,8	21,2	-----	185,2	-----	84,9	85,7	34,5	81,9	44,9	-----	-----
Viscosidade a 50 (mm <sup>2</sup> /s)	3,1	8,0	1,5	63,8	13,7	20,4	20,4	11,0	12,4	78,5	-----	-----
Saturados (% m/m)	79,2	50,4	85,9	49,6	81,2	72,7	68,1	55,7	42,5	40,2	35,7	44,9
Aromáticos (% m/m)	13,4	28,1	14,1	28,6	6	13,9	17,6	24,3	33,1	33,3	24,6	32,1
Resinas (% m/m)	7,4	19,7	<0,1	20,04	12,8	13,3	14,3	19,1	22,3	23,4	32,4	20,6
Asfaltenos (% m/m)	<0,5	1,8	<0,1	1,76	<0,5	<0,5	<0,5	0,9	2,12	3,1	7,3	2,4
Enxofre (% m/m)	0,09	0,32	0,01	0,47	0,04	0,18	0,15	0,37	0,64	0,77	0,31	0,68

\* substituído por medida a 30° na ausência de medidas a 20°

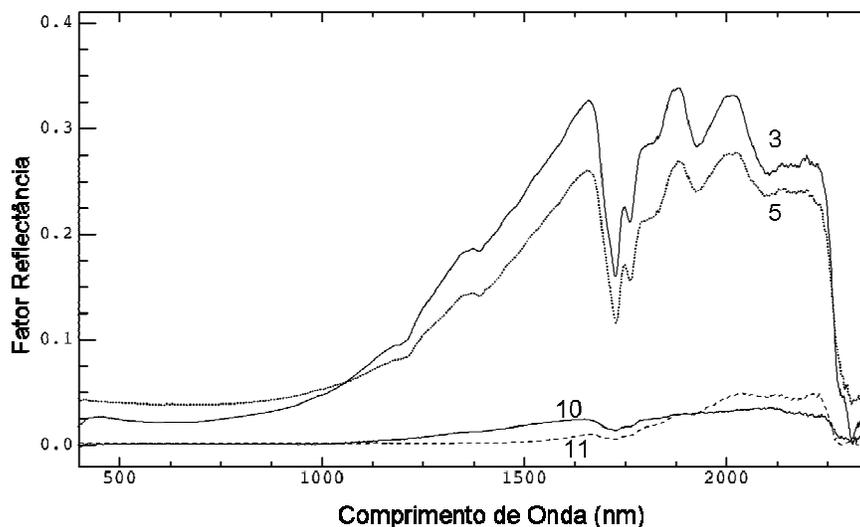
### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Diferenciação Física (densidade), Química e Espectrorradiométrica de Petróleos Brasileiros

As 17 amostras de óleo foram mensuradas quanto à sua reflectância espectral sob diferentes saturações com água, espessuras e geometrias de aquisição/iluminação. As medidas foram realizadas com o espectrorradiômetro FieldSpec®Pro da Analytical Spectral Devices (ASD), que opera no intervalo de 350-2500nm, com resolução ultraspectral (> 2000 bandas). Foram efetuadas medidas de amostras de óleo puro, bem como de óleo sobre água, observando-se as características básicas de uma exsudação *offshore*. Para as medidas de óleo puro, o mesmo foi despejado em uma placa de Petri. Para as medidas de filmes de óleo sobre água, o óleo foi depositado

sobre a água do mar também na placa de Petri. Foram utilizadas amostras de água do mar coletadas na praia de Copacabana (RJ-RJ), bem como água salgada preparada em laboratório com o *Instant Ocean Sea Salt* (Aquarium Systems Inc., Sarrebourg France). A quantidade de óleo utilizada foi suficiente para que filme de óleo atingisse uma espessura de 127  $\mu\text{m}$ . Para ambos os casos, as bordas da placa de Petri foram cobertas com uma cartolina pintada com tinta amorfa, isenta de resposta espectral, evitando qualquer interferência espectral nas medidas dos óleos.

Na **Fig. 1**, são apresentados os espectros representativos das amostras com maior (3) e menor (11) quantidade relativa de saturados, maior (10) e menor (5) quantidade de aromáticos, maior (11) e menor (3) quantidade de resinas e maior (11) e menor (3) quantidade de asfaltenos.



**Fig. 1.** Espectros de reflectância de amostras de hidrocarbonetos (amostras 3, 5, 10 e 11) medidas em condições de laboratório.

### ***2.2.3 Quimiometria: Interpretação e Predição de Informações Qualitativas de Petr6leos a partir de sua assinatura ultraespectral***

As diferenças entre os espectros, no que se refere à composição química da amostra, dificilmente é apontada sem auxílio de métodos estatísticos ou matemáticos. Tal dificuldade deve-se à sobreposição de diversos picos individuais (sobret6ns e combinações) que compõem o espectro de reflectância de hidrocarbonetos no intervalo do infravermelho próximo e de ondas curtas (NIR e SWIR). Assim, a interpretação desses espectros é bastante complexa. Para contornar esta dificuldade, optou-se pelo

uso da quimiometria (i.e estatística multivariada), centrada na Análise de Componentes Principais e Regressão por mínimos quadrados parciais. Diversos trabalhos publicados demonstram a aplicabilidade dessa técnica para interpretação de espectros de transmitância ou absorbância hidrocarbonetos (e.g., Hidajat & Chong, 2000; kallevik *et al.*, 2000; Aske *et al.*, 2001; Hannisdal *et al.*, 2005; Pasquini & Bueno, 2007), mas poucos abordam espectros de reflectância e com objetivos no sensoriamento remoto.

A regressão por quadrados mínimos parciais (MQP) é uma técnica que combina características da Análise de Componentes Principais com regressão múltipla objetivando relacionar variações das respostas (variáveis Y) com as variações dos parâmetros de predição (variáveis X). Esse tipo de regressão correlaciona componentes das variáveis X, nesse caso os valores de reflectância, que são relevantes também para as variáveis preditas (Y) (i.e. grau API ou composição SARA). Nesse processo, são encontrados *Scores* e *Loadings* que decompõem simultaneamente X e Y com a premissa de explicar ao máximo a covariância entre essas variáveis. Em seguida, é efetuada uma regressão entre as variáveis latentes e a resposta (Aske *et al.* 2001).

Em termos matemáticos, as matrizes são decompostas segundo:

$$X = TP + E = S t_i p_i + E \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Y = UQ + F = S u_i q_i + F \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $i$  são as variáveis latentes, T e U são as matrizes de *Scores* das matrizes X e Y, respectivamente; P e Q são as matrizes dos *Loadings* das matrizes X e Y, respectivamente; e E e F são os resíduos. X e Y são correlacionados por uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear:

$$u_i = b_i t_i \quad (\text{Eq. 3})$$

Os valores de  $b_i$  são agrupados na matriz diagonal B, que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de *Scores* U de Y e a matriz de *Scores* T de X. A melhor relação linear possível entre os *Scores* desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de X e Y. A matriz Y ( $Y = TBQ + F$ ) pode ser calculada a partir de  $u_i$ . Assim, os valores a serem preditos para novas amostras ( $T^*$ ) são calculados por:

$$Y = T^* B Q \quad (\text{Eq. 4})$$

Nesse processo, é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito utilizando-se um procedimento chamado validação cruzada, no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Ademais, o número adequado de variáveis latentes é importante para evitar o *overfitting* da regressão (The Unscrambler®, LAQQA 2010).

O propósito do uso desta técnica é o cálculo do valor de resposta desconhecido, por exemplo, grau API, usando um modelo de regressão. Ademais, é bastante adequada para dados correlacionados e/ou redundantes, como dados espectrais, e para relações não triviais, como espectro de reflectância e grau API ou composição SARA.

O processamento computacional, realizado no software The Unscrambler®, permite que a regressão seja feita para uma variável dependente por vez (i.e. saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos separadamente). Neste caso, denominado MQP1, a matriz Y é um vetor coluna. Entretanto, é possível também que todas as variáveis dependentes sejam calculadas simultaneamente, aproveitando-se das correlações e colinearidades entre as variáveis Y (SARA).

Os erros dos modelos de calibração e predição podem ser expressos pelo RMSE (*Root Mean Squared Error*). O erro de predição (RMSEP) é calculado por:

$$\sqrt{\sum (y_{ip} - y_{ir})^2 \div n} \text{ (Eq. 4)}$$

onde  $y_{ip}$  = valor do parâmetro Y estimado para a amostra I;  $y_{ir}$  = valor de referência para aquele valor e  $n$  = número de amostras utilizadas. Este erro, que apresenta a mesma unidade dos parâmetros originais utilizados, pode ser entendido como a média dos erros de predição. O *Root Mean Squared Error of Calibration* (RMSEC) é a medida do ajuste e qualidade do modelo com base apenas nos valores das amostras de calibração. Ademais, a qualidade do modelo, bem como sua capacidade preditiva, pode ser avaliada através do  $R^2$ , o qual representa o quadrado do coeficiente entre os valores preditos e os medidos. Os valores de  $R^2$  variam entre 0 e 1, sendo desejáveis valores mais próximos de 1 (Geladi & Kowalski, 1986; Beebe & Kowalski, 1987; The Unscrambler®).

Uma vez registrados, os espectros de reflectância dos óleos medidos em laboratório foram re-amostrados para a resolução espectral de sensores orbitais,

objetivando avaliar empiricamente a possibilidade de caracterização de exsudações com base nos dados destes sensores. O valor da resposta espectral para cada intervalo (i.e. banda) a ser re-amostrada é calculado com base em uma gaussiana centrada no ponto máximo da distribuição de cada banda do sensor. Para a re-amostragem foram selecionados os arranjos espectrais dos seguintes sensores em operação: **(i)** o sensor hiperespectral Hyperion, a bordo do satélite Earth Observation-1 (EO-1). Esse sensor possui 220 bandas espectrais contíguas entre 400 e 2500 nm (VIS-NIR-SWIR), com largura de banda de 10 nm (Pearlman *et al.*, 2000); **(ii)** o sensor multiespectral *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer* (ASTER), a bordo da plataforma TERRA, o qual oferece ao todo 14 bandas, dentre as quais nove no VIS-NIR-SWIR (Abrams & Hook, 2002).

O conjunto de espectros foi processado tanto pelos algoritmos de regressão por MQP para uma variável dependente por vez (MQP1), como para determinação de todas as variáveis dependentes simultaneamente (MQP2). Na **Tab. 4** estão expostos os parâmetros utilizados para o processamento para cada uma das variáveis (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), separadamente. Em contrapartida, na **Tab. 5** são apresentados os parâmetros da análise concomitante de todas as variáveis. Para cada amostra de hidrocarbonetos foram utilizadas triplicatas da resposta espectral.

### 3. Resultados

Os resultados obtidos por MQP1 e MQP2 são apresentados, respectivamente, nas **Tabs. 4 e 5**. Os resultados são similares, indicando que a melhor opção dentre os dois deve ser avaliada caso a caso. Os valores de erro predição são menores para os modelos gerados com espectros completos. Ademais, observa-se degradação dos modelos (i.e. aumento do erro preditivo), conforme há diminuição da resolução dos espectros devido ao processo de reamostragem para os sensores aqui selecionados.

Na simulação dos espectros de óleo puro re-amostrados para os sensores Hyperion e ASTER percebe-se que há degradação dos modelos preditivos, tal como ressaltado pelo aumento dos RMSEs. No entanto, os resultados indicam que os dados de tais sensores possibilitam estimativas dos componentes aqui avaliados. No caso dos dados de óleo sobre água, ainda que a robustez dos modelos seja menor do que

quando comparada aos modelos para óleo puro, há também possibilidade de inferências sobre a composição dos hidrocarbonetos.

**Tabela 4.** Parâmetros e resultados da predição de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos derivados da regressão por MQP para uma variável dependente por vez (MQP1).

		Intervalo Espectral	Número de Amostras	PCs	RMSEC (Calibração)	RMSEP (Predição)	R-square C	R-square P
Óleo Puro	API	380-2450nm	51	11	0,312	0,597	0,999	0,997
	Saturados	380-2450nm	34	11	0,828	2,663	0,997	0,979
	Aromáticos	380-2450nm	32	8	0,674	0,848	0,994	0,990
	Resinas	380-2450nm	31	8	1,089	1,707	0,982	0,957
	Asfaltenos	380-2450nm	33	12	0,112	0,506	0,997	0,933
Óleo Puro reamostrado para Hyperion	API	400-2450nm	51		1,200	2,576	0,987	0,942
	Saturados	400-2450nm	34	10	2,335	4,055	0,981	0,945
	Aromáticos	400-2450nm	33	11	1,207	2,325	0,980	0,925
	Resinas	400-2450nm	33	7	1,764	2,452	0,952	0,904
	Asfaltenos	400-2450nm	36	10	0,266	0,405	0,980	0,958
Óleo Puro reamostrado para ASTER	API	9 bandas	51		2,653	3,542	0,919	0,839
	Saturados	9 bandas	35	9	3,114	4,170	0,963	0,945
	Aromáticos	9 bandas	31	9	1,871	2,160	0,936	0,936
	Resinas	9 bandas	32	9	1,401	2,442	0,971	0,934
	Asfaltenos	9 bandas	31	7	0,590	0,761	0,916	0,910
Filme de Óleo Sobre Água	API	400-2350nm	51	12	2,502	2,842	0,928	0,912
	Saturados	400-2350nm	35	12	4,083	4,866	0,940	0,907
	Aromáticos	400-2350nm	34	8	1,812	2,830	0,954	0,902
	Resinas	400-2350nm	34	8	1,820	2,509	0,945	0,907
	Asfaltenos	400-2350nm	36	7	0,847	1,146	0,745	0,568
Filme de Óleo sobre-água reamostrado para Hyperion	API	400-2400nm	51		2,670	3,068	0,919	0,906
	Saturados	400-2400nm	36	7	4,198	4,922	0,936	0,914
	Aromáticos	400-2400nm	35	6	2,550	3,356	0,911	0,841
	Resinas	400-2400nm	36	10	2,330	2,795	0,907	0,894
	Asfaltenos	400-2400nm	35	6	0,853	1,159	0,745	0,560
Filme de Óleo sobre-água reamostrado para ASTER	API	9 bandas	51		3,015	3,729	0,894	0,845
	Saturados	9 bandas	32	9	5,150	6,662	0,899	0,826
	Aromáticos	9 bandas	29	9	2,892	3,966	0,847	0,719
	Resinas	9 bandas	34	9	2,365	3,265	0,905	0,854
	Asfaltenos	9 bandas	34	9	0,617	0,691	0,581	0,462

Os *loadings* das variáveis nos modelos por regressão por MQP indicam que, para os modelos gerados com espectros de óleos puros, as variáveis mais importantes concentram-se entre 1600 e 2400nm. Tal avaliação é concordante com a análise visual

das respostas espectrais de HCs, uma vez que neste intervalo é onde estão concentradas suas principais feições diagnósticas. Os *loadings* dos modelos gerados com espectros de reflectância de filmes de óleo sobre a água indicam que a região entre 1000 e 1400 também é relevante.

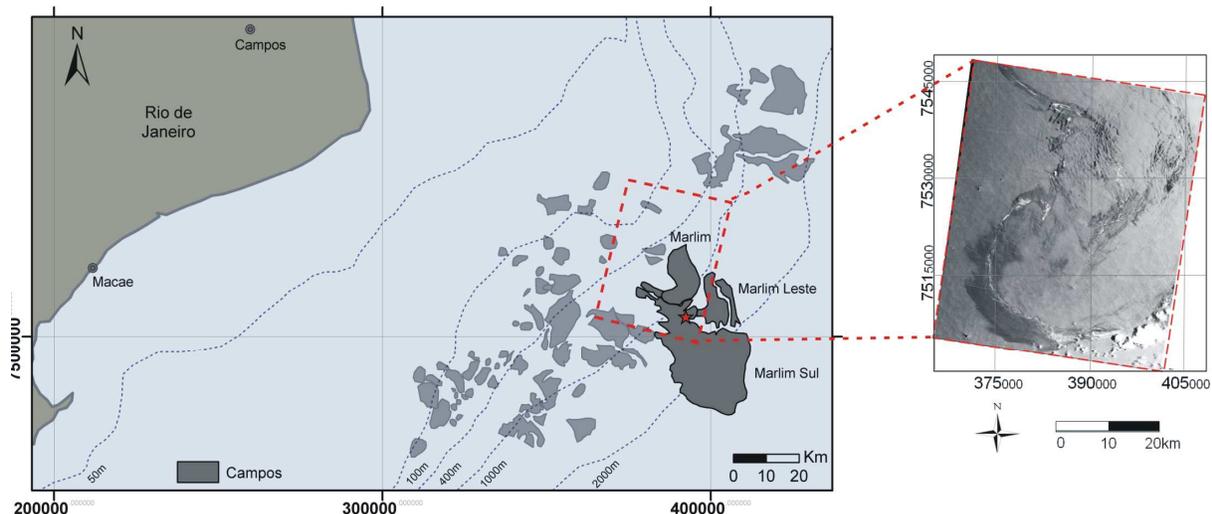
**Tabela 5.** Parâmetros e resultados da predição de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos por regressão por MQP para todas as variáveis dependentes simultaneamente (MQP2)

		Número de Amostras	Intervalo Espectral	PCs	RMSEC (Calibração)	RMSEP (Predição)	R-square C	R-square P
Óleo Puro	API	32	380-2450nm	14	0,604	1,32	0,996	0,983
	Saturados				1,138	2,442	0,995	0,978
	Aromáticos				1,854	2,849	0,988	0,955
	Resinas				0,818	1,136	0,989	0,944
	Asfaltenos				0,299	0,378	0,979	0,971
Óleo Puro Reamostrado para Hyperion	API	35	406-2400nm	10	1,05	1,874	0,990	0,970
	Saturados				1,371	3,017	0,994	0,970
	Aromáticos				1,576	2,644	0,966	0,909
	Resinas				1,123	1,827	0,982	0,953
	Asfaltenos				0,307	0,433	0,976	0,942
Óleo Puro Reamostrado para ASTER	API	29	9 bandas	9	2,35	3,327	0,951	0,904
	Saturados				2,033	3,463	0,984	0,956
	Aromáticos				1,448	2,123	0,959	0,922
	Resinas				1,764	3,253	0,957	0,845
	Asfaltenos				0,523	0,781	0,936	0,829
Filme de Óleo Sobre Água	API	34	400-2350nm	10	2,640	2,910	0,926	0,914
	Saturados				4,131	4,801	0,939	0,924
	Aromáticos				3,418	3,944	0,852	0,794
	Resinas				2,423	2,754	0,899	0,588
	Asfaltenos				1,162	1,288	0,520	0,423
Filme de Óleo Sobre-água Reamostrado para Hyperion	API	35	406-2400nm	10	1,843	2,872	0,966	0,931
	Saturados				4,100	4,804	0,940	0,924
	Aromáticos				3,365	3,828	0,856	0,827
	Resinas				2,448	2,857	0,897	0,886
	Asfaltenos				1,162	1,315	0,520	0,425
Filme de Óleo Sobre-Água Reamostrado para ASTER	API	34	9 bandas	9	2,519	3,172	0,938	0,893
	Saturados				5,042	6,497	0,912	0,852
	Aromáticos				3,569	4,552	0,835	0,744
	Resinas				2,703	3,830	0,888	0,769
	Asfaltenos				1,169	1,666	0,631	0,241

Estes resultados são comparáveis àqueles reportados por Aske *et al.* (2001), os quais foram obtidos com espectroscopia de absorvância de 18 amostras para o intervalo entre 780 to 2500 nm. Em sua pesquisa, Aske *et al.* (2001) encontrou, respectivamente, RMSEC e RMSEP de 1,13 e 2,78 para saturados, 0,85 e 2,39 para aromáticos, 0,54 e 1,14 para resinas e 0,29 e 0,98 para asfaltenos. No que se refere à predição do grau API, os resultados da presente pesquisa são comparáveis aos obtidos por Pasquini & Bueno (2007): com base em espectros de absorvância de 122 amostras (1000 a 2500nm) os autores encontraram RMSEP entre 0,24 e 0,43.

#### 4. Estudo de Caso: Aplicação à Situação Real

Com o objetivo de verificar a funcionalidade das estimativas geradas a partir de amostras de laboratório numa situação real e operacional, um estudo foi realizado sobre uma exsudação ocorrida em novembro de 2004 na Bacia de Campos, a qual foi registrada pelo sensor ASTER, conforme apontado por trabalhos pretéritos (Lorenzetti *et al.*, 2006, Bentz *et al.*, 2007) (**Fig. 2**).



**Fig. 2.** Área de Estudo: Bacia de Campos – litoral do estado do Rio de Janeiro. A estrela indica o ponto focal da exsudação. O retângulo tracejado em vermelho indica a área englobada na cena ASTER (novembro 2004) que registrou a exsudação (mapa adaptado de Milani & Araújo 2003).

Os hidrocarbonetos encontrados na Bacia de Campos têm grau API variando de 17-37 e representam uma mistura de óleo biodegradados e não-biodegradados. A área de estudo, quando plotada sobre um mapa de reservatórios da Bacia de Campos (**Fig. 2**), situa-se sobre o mega campo de Marlim, o qual contém petróleo de densidade entre 17

e 24 °API e produz petróleo com °API majoritariamente entre 19 a 22. A composição do óleo de Marlim Sul varia 40-49 % m/m saturados, 33-25 % m/m aromáticos, 20-28 % m/m resinas, 3–1,5 % m/m asfaltenos (e.g., Mello, 1994; Borin, 2003; CETESB, 2003; Lima *et al.*, 2007; Gama 2008).

#### **4.1. Características e Pré-processamentos dos Dados ASTER**

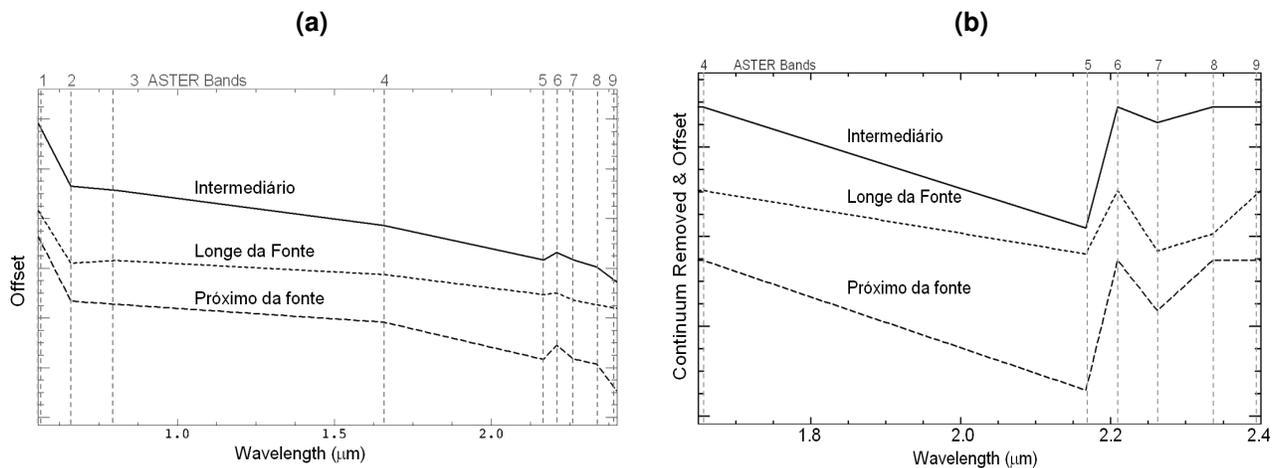
O sensor ASTER possui três subsistemas de imageamento independentes que cobrem as três bandas no VIS-NIR com resolução espacial de 15m; 6 bandas no SWIR com resolução espacial de 60 metros e 5 bandas no TIR com resolução espacial de 90 metros. Cada cena cobre aproximadamente 60 x 60 km (Abrams & Hook, 2002). As bandas do SWIR do sensor ASTER são invariavelmente afetadas pelo efeito de *cross-talk* (Iwasaki *et al.*, 2001). Esse efeito foi corrigido a partir do software desenvolvido por Iwasaki & Tonooka (2005). Para a correção dos efeitos atmosféricos, utilizou-se o modelo de transferência radiativa MODTRAN4, implementado no software Atmospheric Correction Now (ACORN) (Imspec, 2001).

#### **4.2. Interpretação e Predição de Informações Qualitativas de Petróleos em Função de sua Assinatura Multiespectral (ASTER)**

Buscando espectros representativos da mancha de óleo, optou-se por extraí-los como espectros médios de sub-regiões pequenas contidas na extensão da mancha e registradas nos pixels da imagem ASTER convertida para reflectância no intervalo VNIR-SWIR (nove bandas). Deste modo, foram selecionados espectros médios de 10 pequenas sub-regiões da feição. Cada sub-região engloba entre 3.000 e 6.000 pixels. Na tentativa de comparar estes espectros entre si, na **Fig. 3**, são apresentados três espectros representativos extraídos de pixels da cena ASTER posicionados em regiões (i) próximas ao ponto inicial da mancha, ou seja, com até 4 km da fonte, (ii) com distância intermediária da fonte, ou seja, entre 4 e 23 km de distância da mesma e (iii) distante da fonte, ou seja, com distância maior que 23 km do ponto inicial da mancha.

Os espectros registrados em laboratório em conjunto com os derivados da cena foram normalizados pela remoção do contínuo (**Fig. 3b**). Essa normalização compreende a remoção da variação do albedo da curva espectral por um polinômio que

a descreve, o que leva ao realce absoluto das feições espectrais diagnósticas de hidrocarbonetos, facilitando a comparação entre espectros (e.g. Van der Meer, 2004).



**Fig. 3.** Espectros extraídos de pixels da cena ASTER relacionados às exsudações de hidrocarbonetos da Bacia de Campos. Em **(a)** e **(b)** estão expostos três espectros representativos extraídos de pixels (i) próximos a fonte, (ii) numa posição um pouco mais afastada (intermediária) em relação a fonte, e (iii) distantes da fonte. Em **(a)** são apresentados os espectros completos e em **(b)** são apresentados os mesmos espectros normalizados pela remoção do contínuo no intervalo do NIR-VNIR

Considerando-se espectros normalizados, foi gerado um modelo de regressão por MQP, baseado nas medidas espectrais de diversos ângulos. Ao todo, foram utilizados 68 espectros representativos das 12 amostras de óleo sobre água, com a premissa de conter ao menos três espectros representativos de cada tipo de óleo. Uma vez iniciado o processamento, pontos extremos (i.e. *outliers*) foram detectados e excluídos.

Os modelos de regressão por MQP foram aqui também produzidos para cada variável individualmente (MQP1) e todas simultaneamente (MQP 2), objetivando a caracterização do óleo exsudado numa situação real. Os resultados são apresentados na **Tab. 6**. Conforme pode ser observado na tabela, os dados do sensor ASTER foram suficientes para a caracterização qualitativa remota da mancha de óleo na bacia de Campos. Os valores de desvio padrão podem ser reduzidos com o aumento do número de amostras utilizadas na construção dos modelos. As estimativas geradas pelo modelo preditivo são comparáveis aos valores reais do óleo produzido no campo de Marlim Sul. Assim, os resultados obtidos neste estudo de caso confirmam o sucesso da

metodologia proposta, ratificando a possibilidade de determinação do grau API e composição SARA remotamente.

## 5. Discussão

Para os modelos de regressão por MQP ressalta-se que foram utilizadas somente 12 amostras, exceto no caso do MQP1 para determinação do grau API, que contou com 5 amostras adicionais, totalizando 17. Para que os modelos sejam utilizados universalmente e em qualquer área de estudo, idealmente, os mesmos devem abranger uma variedade superior de hidrocarbonetos conhecidos. Neste contexto, o número de amostras para realização deste trabalho representa apenas uma porção da diversidade dos HCs. Como caso extremo, percebe-se a dificuldade de determinação de % (m/m) de asfaltenos, uma vez que as amostras utilizadas nessa pesquisa apresentam menor diversidade de tal componente.

**Tabela 6.** Resultados da caracterização da mancha de óleo na bacia de Campos via regressão por MQP. São apresentados também valores representativos dos hidrocarbonetos de Marlim Sul.

	MQP 1	MQP 2	Exemplo de valores reais do campo de Marlim Sul
<b>API</b>	19,6	18,61	19 a 22
Desvio	1,9	2,8	
<b>Saturados</b>	45,38	43,97	44
Desvio	8,41	9,80	
<b>Aromáticos</b>	26,91	29,20	33
Desvio	4,85	6,22	
<b>Resinas</b>	24,61	24,07	22
Desvio	2,60	4,77	
<b>Asfaltenos</b>	2,14	2,78	1,5
Desvio	0,53	1,25	

Os modelos aqui apresentados e gerados a partir de dados de reflectância de laboratório (2150 bandas) são comparáveis àqueles reportados em trabalhos semelhantes, mas baseados em dados de absorbância (i.e. Aske *et al.*, 2001). O método também mostrou-se funcional considerando-se medidas baseadas em finos filmes de óleo sobre a água do mar. Isso confirma o potencial do método para caracterização e estimativa de amostras de óleo, em consonância as determinações feitas comumente por sensores remotos de recursos terrestres (i.e., que não medem absorbância de alvos).

Os modelos constituídos com base em espectros simulados para os sensores orbitais Hyperion (22 bandas) e ASTER (9 bandas), embora sub-amostrados em relação aos espectros medidos em laboratório no intervalo VNIR-SWIR, foram igualmente exitosos na caracterização dos óleos investigados, o que demonstra a vantagem também operacional do método desenvolvido.

Considerando-se os erros de calibração ou previsão (RMSE), observa-se que há uma menor robustez dos modelos gerados a partir de curvas de reflectância espectral de filmes de óleo sobre a água, e também quando as curvas são re-amostradas para a resolução espectral de sensores orbitais. Contudo, a despeito da perda de robustez, os modelos são sensíveis aos padrões espectrais e permitem inferências sobre os tipos e características dos hidrocarbonetos.

De maneira geral, os modelos gerados a partir de regressão por MQP para uma variável dependente por vez (MQP1) mostram menores erros de calibração e previsão do que aqueles obtidos para todas as variáveis simultaneamente (MQP2). Entretanto, neste trabalho, demonstrou-se que ambos permitem inferências remotas sobre a composição de manchas de óleo.

Os resultados obtidos para o estudo de caso da Bacia de Campos, com base em dados ASTER, mostram o sucesso do método na qualificação remota de diversos atributos químicos e físicos do óleo exsudado. Entretanto, deve-se ressaltar que o modelo foi gerado com hidrocarbonetos de bacias produtoras brasileiras. Esse fato permite uma melhor calibração para a área de estudo. Para trabalhos em outras regiões, sugere-se o uso de maior número de amostras para composição dos modelos, bem como uso de sensores com maior resolução espectral ou com maior número de bandas posicionadas nas regiões espectrais onde as respostas dos HCs são diagnósticas e mais acentuadas.

## **6. Conclusões**

Este trabalho indicou ser possível a caracterização do grau API e composição SARA de amostras de hidrocarbonetos a partir de suas curvas de reflectância espectral obtidas em condições de laboratório e sob processamento por métodos de quimiometria. Com base na metodologia aqui desenvolvida, dados de reflectância

espectral de amostras de óleo puro e amostras de filmes de óleo sobre água, re-amostradas ou não para a resolução espectral do sensor Hyperion e ASTER, possibilitaram a estimativa do grau API, bem como da porcentagem (% m/m) de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos nas amostras. Assim, os experimentos de laboratório e simulações para sensores orbitais indicam a possibilidade de uso dessa metodologia para inferências remotas da composição de manchas de óleo no mar – um feito sem precedentes em pesquisas de sensoriamento remoto.

O processamento dos dados indicou que a regressão por MQP para uma variável dependente (MQP1) individualmente apresenta menores erros associados quando comparada com a mesma regressão com todas as variáveis processadas simultaneamente (MQP2). Entretanto, no estudo de caso, os resultados obtidos a partir do modelo MQP2 apresentam similaridade maior com os exemplos de valores reais do campo de Marlim. Assim, sugere-se o uso do MQP2 nas tomadas de decisão, por ser de processamento mais ágil e capaz de avaliar todas as variáveis simultaneamente.

Os resultados obtidos num estudo de caso real na Bacia de Campos com base em dados ASTER foram considerados bastante plausíveis, uma vez que permitiram a caracterização remota da mancha de óleo na Bacia e confirmaram, assim, o sucesso da metodologia. O potencial da metodologia aqui demonstrada pode ser favorável igualmente para exploração petrolífera e para monitoramento ambiental, permitindo o rastreamento do tipo e status do óleo sem necessidade de extensiva presença em campo.

## **7. Agradecimentos**

Os autores agradecem a Wilson Oliveira/Petrobras pelo auxílio na reunião dos dados para o trabalho e ao Prof. Dr. Jarbas J.R. Rohwedder pelo auxílio com a quimiometria. CRSF agradece ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

## **8. Referências Bibliográficas**

ABRAMS M & HOOK S 2002. ASTER User Handbook. Version 2. Jet Propulsion Laboratory. 135 p.  
ALBOUDWAREJ JH, FELIX J, TAYLOR S. 2006. Highlighting Heavy Oil. Oilfield Review, 34-53. Disponível em <http://www.slb.com.br>. Acessado em set/2008.

- ASKE N, KALLEVIK H, SJOˆBLOM J. 2001. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. *Energ & Fuel* (15):1304-1312.
- BEEBE KR & KOWALSKI BR. 1987. An introduction to Multivariate Calibration and Analysis, *Anal Chem.*, 59 (17), 1007A-1017A.
- BENTZ CB, LORENZZETTI JA, KAMPEL M, POLITANO AT, LUCCA EVL. 2007. Contribuiˆo de dados ASTER, CBERS, R99/SIPAM e OrbiSAR-1 para monitoramento oceˆnico – Resultados do Projeto FITOSAT. In anais XIII Simpˆsio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Florianˆpolis, SC, Brasil, INPE, p. 3755-3762.
- BORIN JE. 2003. Estudo Geoquˆmico de ˆleo do Campo de Marlim, Bacia de Campos, Sˆntese de Biomarcadores Esteranos Aromˆticos. Dissertaˆo de mestrado. Instituto de Quˆmica. Universidade Estadual de Campinas, 139p.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de Sˆo Paulo) -2003- Relatório Tˆcnico – Atendimento 178/03). Operaˆo TEBAR VII – Pˆer Sul. Disponıvel em <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/publicacoes/13.pdf>. Acessado em junho/2010.
- CLOUTIS EA. 1989. Spectra Reflectance Properties of Hydrocarbons: Remote Sensing Implications. *Science*, 245: 165-168. Washington: American Association for the Advancement of Science.
- GAMA R. 2008. Caracterizaˆo Geoquˆmica de ˆleos Biodegradados dos Campos de Marlim Sul e Roncador, na Bacia de Campos. Dissertaˆo de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 188p. Disponıvel em [http://wwwp.coc.ufrj.br/teses/mestrado/inter/2008/Teses/GAMA\\_R\\_08\\_t\\_M\\_int.pdf](http://wwwp.coc.ufrj.br/teses/mestrado/inter/2008/Teses/GAMA_R_08_t_M_int.pdf). Acessado em mar/2010.
- GELADI P & KOWALSKI BR. 1986. Partial Least-Square Regression: A Tutorial, *Anal. Chim. Acta*, 185, 1-17.
- HANNISDAL A, HEMMINGSEN PV, SJOBLOM J. 2005. Group Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 1349-1357.
- HIDAJAT K. & CHONG SM. 2000. Quality Characterization of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. *J. Near Infrared Spectrosc*, 8: 53-59.
- HUNT GR. 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 617pp.
- IMSPEC. 2001. ACORN User's Guide. Analytical Imaging and Geophysics. Boulder, CO, USA, 64pp.
- IWASAKI A, FUJISADA H, AKAO H, SHINDOU O, AKAGI S. 2001. Enhancement of spectral separation performance for ASTER/SWIR. *Proceedings of SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 4486: 42-50.
- IWASAKI A & TONOOKA H. 2005. Validation of crosstalk correction algorithm for ASTER/SAWIR. *IEEE T Geosci Remote*, 43(12): 2747-2751.
- KALLEVIK H, KVALHEIM OM, SJˆBLOM J. 2000. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. *J Colloid Interf Sci*, 225: 494–504.
- LAQQA (Laboratˆrio de Quimiometria em Quˆmica Analıtica). 2010. Disponıvel em [www.laqa.iqm.unicamp.br](http://www.laqa.iqm.unicamp.br). Acessado em fev/2010.
- LIMA AA, FARAH MA, RAJAGOPAL K. 2007. A Viscosidade De ˆleo Cru. In: 4o PDPETRO (ABPG), Campinas, SP 3.1.0174-1 – 1- 3.1.0174-1 – 8.
- LAMMOGLIA T. & SOUZA FILHO CR. 2009a. Caracterizaˆo Espectral de petrˆleos de bacias produtoras brasileiras. In Anais do XIV Simpˆsio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Natal, RN, Brasil, 3235-3242 p.
- LAMMOGLIA T. & SOUZA FILHO CR. 2009b. Detecˆo e Caracterizaˆo de Exsudaˆes de Hidrocarbonetos off-shore por espectroscopia e sensoriamento remoto. In Anais do XIV Simpˆsio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Natal, RN, Brasil, 3243-3251 p

- LORENZZETTI JA, KAMPEL CM, BENTZ AR, TORRES Jr. 2006. A Meso-scale Brazil current frontal Eddy: Observations by ASAR, RADARSAT-1 complemented with visible and infrared sensors, IN SITU data and numerical modeling. In SEASAR, Frascati, Italy, SP-613
- MELLO MR, KOUTSOUKOS EAM, MOHRIAK WU, BACOCOLI G. 1994. Selected petroleum systems in Brazil, In L. B. Magoon and W.G.Dow (eds). The petroleum system - From source to trap, AAPG Memoir 60, p. 499–512.
- MILANI EJ & ARAÚJO LM. 2003. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. In L.A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti and J.H. Gonçalves (Eds.) Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil (pp. 541-576), CPRM, Brasília, BR.
- PASQUINI C & BUENO AF. 2007. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. Fuel, 86:1927–1934.
- 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%20SPIE%20Publication.pdf>. Acessado em dez/2007.
- SILVERSTEIN RM. & WEBSTER FX. 1998. Infrared Spectroscopy In Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York, Ed. Wiley. pp.: 70-105.
- THE UNSCRAMBLER 9.7<sup>®</sup> - CAMO ASA – Disponível em <http://www.camo.com/>. Acessado em dez/2008.
- THOMAS EJ.2001.O Petróleo In: Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência 2ed., pp.: 1-13.
- TISSOT BP, WELTE DH. 1984. Petroleum formation and occurrence, Heidelberg, 699p.
- VAN DER MEER F. 2004. Analysis of spectral absorption features in hyperspectral imagery. Int..J. Earth Observ. 5 (1): 55– 68.
- WETTLE M, DANIEL PJ, LOGAN GA, THANKAPPAN M. 2009. Assessing the effect of hydrocarbon oil type and thickness on a remote sensing signal: A sensitivity study based on the optical properties of two different oil types and the HYMAP and Quickbird sensors. Remote Sens. Environ. 113:2000-2010.
- WINKELMANN KH. 2005. 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.
- ZÍLIO EL & PINTO UB. 2002. Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros. Bol. Téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45(1): 21-25.

# CAPÍTULO 4

# Determinação do Tempo de Exposição e Condição de Emulsificação da Mistura Óleo-Água na Superfície do Oceano por Meio de Dados Hiperespectrais e Multiespectrais

## Abstract

This research aims to evaluate spectral reflectance properties of oil-water emulsions, fresh crude oils and fresh oil films over water and the use of their spectral identity to classify remote sensing imagery. Chemometric techniques (i.e. partial least square regression) were tested to estimate the age of water-oil emulsions based on their temporal spectral responses. The chemometric models proved to be efficient to predict oil status considering full-resolution spectra (2150 bands – VNIR-SWIR) and spectra resampled to equivalent hyperspectral (ProspecTIR – 357 bands) and multispectral (ASTER – 9 bands) sensor’s resolutions. An oil seepage recorded by the ASTER sensor in November/2004 at the Brazilian coast was here approached to test the designed predictive model. Results indicate that the model can successfully forecast the timeframe of oil exposition in the ocean (i.e., the relative “age” of the seepage), although the limited spectral resolution of the ASTER sensor implies in less accurate estimates. The spectral libraries and the method proposed in this study can be reproduced to other oceanic areas in order to approximate the age of noticeable natural oil seepages or anthropogenic oil spills. This type of information is optimal for seepage or leakage tracing and, therefore, for petroleum exploration and environmental monitoring.

**Palavras-chave:** petróleo, espectroscopia, emulsificação, seepage, chemometrics, petróleo, espectroscopia, emulsificação, exsudação, quimiometria.

1. Introdução .....	116
2. Material e Métodos.....	116
2.1. Amostras & Espectroscopia.....	116
2.2 Quimiometria.....	118
2.3 Normalização e Simulação para Sensores Remotos Operacionais.....	119
3. Resultados .....	119
3.1. Resultados da Caracterização Espectral .....	119
3.2. Resultados da Quimiometria .....	120
4. Estudo de Caso: Área teste com cena ASTER .....	123
5. Discussão e Conclusões.....	125
6. Referências Bibliográficas.....	126

## 1. Introdução

Com a alta demanda por recursos energéticos, ainda alicerçada naqueles de origem fóssil, a exploração petrolífera vem migrando para águas mais profundas, particularmente na costa brasileira. Nesse cenário, o sensoriamento remoto ótico é uma alternativa essencial para a detecção e caracterização de manchas de óleo no oceano. Tais manchas, quando relacionadas a escapes naturais de hidrocarbonetos (HCs) da sub-superfície para superfície (i.e., exsudações), são de interesse da exploração petrolífera por assegurarem, pelo menos, a existência de geração e migração de HCs em sub-superfície. As manchas também podem ser resultantes de vazamentos de navios, dutos ou plataformas e sua detecção precoce é alvo das agências de monitoramento ambiental e controle de poluição marinha.

Os estudos de Lammoglia & Souza Filho (2009a, 2010) e Wettle et al. (2009) proporcionaram avanços na caracterização da qualidade (i.e. grau API) de óleos encontrados em manchas oceânicas. Esse tipo de informação agrega valor à simples detecção de exsudações, bem como pode auxiliar no rastreamento da fonte de vazamentos. Considerando esses recentes resultados positivos alcançados com o uso de dados óticos para caracterização de manchas oceânicas, este trabalho busca novos avanços, agora sobre a estimativa do tempo de exposição do óleo na superfície do oceano. Essa informação é igualmente interessante para exploração petrolífera e monitoramento ambiental, uma vez que possibilita inferências mais precisas sobre o ponto fonte de exsudações ou vazamentos.

## 2. Material e Métodos

### 2.1. Amostras & Espectroscopia

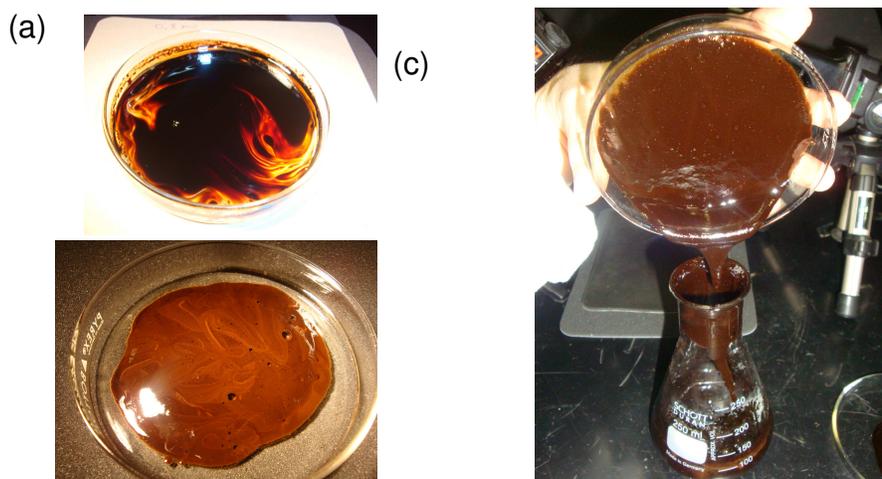
Para desenvolvimento desta pesquisa foram selecionadas três amostras de HCs da oleoteca da UNICAMP com os seguintes graus API: 19,2; 19,4 e 27,7. A classificação do grau API de petróleo é inversamente proporcional a sua densidade específica (cf. [www.api.org](http://www.api.org)). Outras características composicionais dos petróleos são apresentadas na **Tab. 1**. Os experimentos para caracterização espectral de óleo cru,

filme de óleo e de emulsões foram realizados separadamente para cada diferente óleo. Cerca de 5 ml de óleo foram colocados em tubos tipo Erlenmeyer em ambiente aquoso (**Fig. 1**). A água utilizada para o experimento foi preparada com o *Instant Ocean Sea Salt* (Aquarium Systems Inc., Sarrebourg France), simulando a água do oceano.

Uma vez preparadas, as amostras foram colocadas em béquers. Estes, foram mantidos parcialmente imersos em água numa agitadora Dubnoff (Marconi®). Na agitadora, a água foi mantida com temperatura entre 20 e 24 °C, que corresponde ao intervalo de temperaturas representativas da água do mar no litoral de São Paulo e Rio de Janeiro. Em intervalos temporais regulares (i.e. 24h, 48h, 72h, etc), as amostras foram transferidas para placas de petri e medidas para reflectância com o espectrorradiômetro FieldSpec-3 High Resolution da Analytical Spectral Devices (ASD), que opera no intervalo de 350-2500nm, com resolução ultraspectral (> 2000 bandas). As medidas foram executadas com objetivas de 5° e com a fonte de iluminação posicionada a 180° da fibra ótica de medida.

**Tabela 1.** Características composicionais das amostras selecionadas para o estudo em % massa/massa.

	1	2	3
°API	19,2	19,4	27,7
Viscosidade a 50° (mm <sup>2</sup> /s)	84,9	78,5	20,4
Saturados (% m/m)		40,2	68,1
Aromaticos (% m/m)		33,3	17,6
Resinas (% m/m)		23,4	14,3
Asphaltenos (% m/m)		3,1	< 0,5



(a) (b) (c)  
**Fig. 1.** Amostra de óleo grau API 19,4 como (a) filme de óleo sobre água, (b) emulsão óleo-água após 48h na bateadeira e (c) emulsão após 72h na bateadeira.

## 2.2 Quimiometria

Para complementação da caracterização espectral proposta nesse trabalho, optou-se pelo uso de técnicas de quimiometria (i.e estatística multivariada), centrada na Análise de Componentes Principais e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais. Diversos trabalhos publicados demonstram a aplicabilidade dessa técnica para interpretação de espectros de transmitância ou absorvância de HCs (e.g. Kallevik et. al., 2000; Aske et al., 2001; Pasquini e Bueno, 2007), mas poucos abordam espectros de reflectância e com objetivos no sensoriamento remoto.

A regressão por quadrados mínimos parciais (MQP) é uma técnica que combina características da Análise de Componentes Principais com regressão múltipla objetivando relacionar variações das respostas (variáveis Y) com as variações dos parâmetros de predição (variáveis X). Esse tipo de regressão correlaciona componentes das variáveis X, nesse caso os valores de reflectância, que são relevantes também para as variáveis preditas (Y) (i.e. tempo de emulsão). Nesse processo, são encontrados *Scores* e *Loadings* que decompõem simultaneamente X e Y com a premissa de explicar ao máximo a covariância entre essas variáveis. Em seguida, é efetuada uma regressão entre as variáveis latentes (i.e. *scores* e *loadings*) e a resposta (Aske et al. 2001, The Unscrambler® 2009). O propósito do uso desta técnica é o cálculo do valor de resposta desconhecido usando um modelo de regressão. Ademais, é bastante adequada para dados correlacionados e/ou redundantes, como dados espectrais, e para relações não triviais, como espectro de reflectância e tempo de emulsificação.

Os erros dos modelos de calibração e predição podem ser expressos pelo RMSE (*Root Mean Squared Error*). O erro de predição (RMSEP) é calculado por:

$$\sqrt{\sum (y_{ip} - y_{ir})^2 \div n} \text{ (Eq. 1)}$$

onde  $y_{ip}$  = valor do parâmetro Y estimado para a amostra I;  $y_{ir}$  = valor de referência para aquele valor e  $n$  = número de amostras utilizadas.

Esse erro, que apresenta a mesma unidade dos parâmetros originais utilizados, pode ser entendido como a média dos erros de predição. O *Root Mean Squared Error of Calibration* (RMSEC) é a medida do ajuste e qualidade do modelo com base apenas nos valores das amostras de calibração (Geladi e Kowalski 1986; Beebe e Kowalski 1987; The Unscrambler® 2009). Para processamento, foram utilizados pelo menos três espectros representativos de cada fase dos experimentos.

### *2.3 Normalização e Simulação para Sensores Remotos Operacionais*

Uma vez registrados, os espectros de reflectância foram re-amostrados para a resolução espectral de sensores remotos atualmente em operação, objetivando avaliar empiricamente a possibilidade de caracterização do tempo de exposição de exsudações com base nos dados destes sensores. O valor da resposta espectral para cada intervalo (i.e. banda) a ser re-amostrada é calculado com base em uma gaussiana centrada no ponto máximo da distribuição de cada banda do sensor. Para a re-amostragem foram selecionados os arranjos espectrais dos seguintes sensores: **(i)** sensor aeroportado hiperespectral ProspecTIR. Este sensor opera com 357 bandas contiguas entre 396-2467 nm (VIS-NIR-SWIR), com resolução de 2,4 a 18 nm no intervalo do VNIR e resolução entre 6 e 23 nm no intervalo do SWIR ([www.spectir.com](http://www.spectir.com)); **(ii)** o sensor multiespectral *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer* (ASTER), a bordo da plataforma TERRA, o qual oferece ao todo 14 bandas, dentre as quais 9 no VIS-NIR-SWIR (Abrams e Hook 2002).

## **3. Resultados**

### *3.1. Resultados da Caracterização Espectral*

Como já destacado em Kallevik et al. (2000), observa-se que, a despeito da influência da reflectância da água e das bolhas da emulsão, as respostas de reflectância espectral dos HCs permite a sua caracterização. A partir da resposta espectral das amostras (**Fig. 2**) percebe-se que quanto mais consistente a emulsão (i.e. maior tempo de agitação da água com o óleo), mais as feições espectrais diagnósticas dos óleos, bem como as de OH, tornam-se ressaltadas. Assim, as curvas espectrais indicam que a emulsão óleo-água pode facilitar o mapeamento e caracterização das

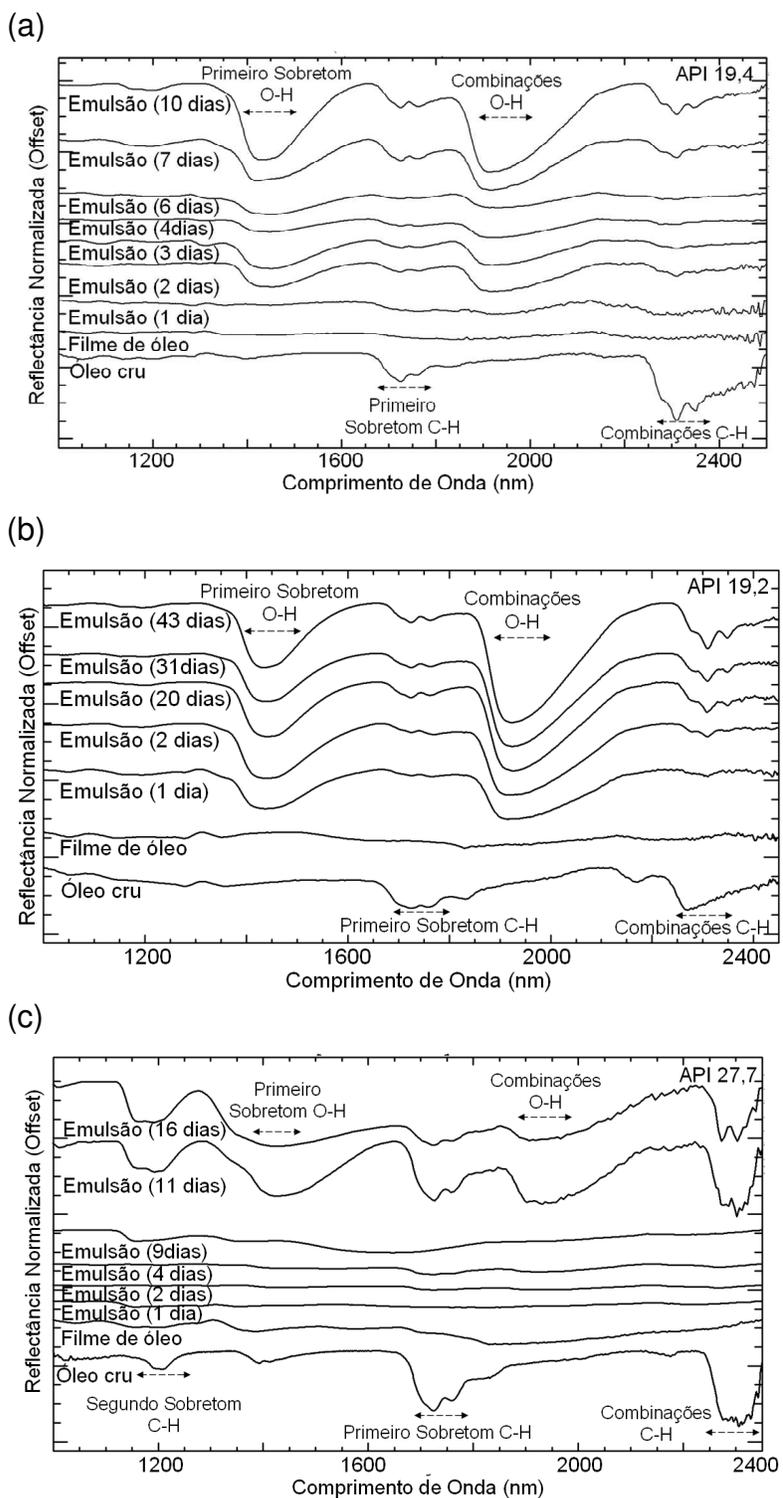
manchas *offshore*. Após períodos de exposição em torno de 10 dias de emulsificação, as variações entre os espectros tornam-se menos pronunciadas (ver **Fig. 2**).

A interpretação química dessas variações (Staniloae et al. 2001, Perez-Caballero et al. 2009) sugere que a exposição ao ambiente e emulsão de HCs favorece a perda de estruturas alifáticas lineares, as quais são mais voláteis e de mais fácil degradação, enquanto estruturas aromáticas e ramificadas, mais recalcitrantes, permanecem e, conseqüentemente, tornam-se proporcionalmente mais expressivas na emulsão. Ademais, emulsões estáveis são caracterizadas, por espectroscopia FT-IR, pelo aumento da aromaticidade, diminuição do comprimento das cadeias laterais de álcalis e redução da ramificação das cadeias (Khadim et al. 1999).

### *3.2. Resultados da Quimiometria*

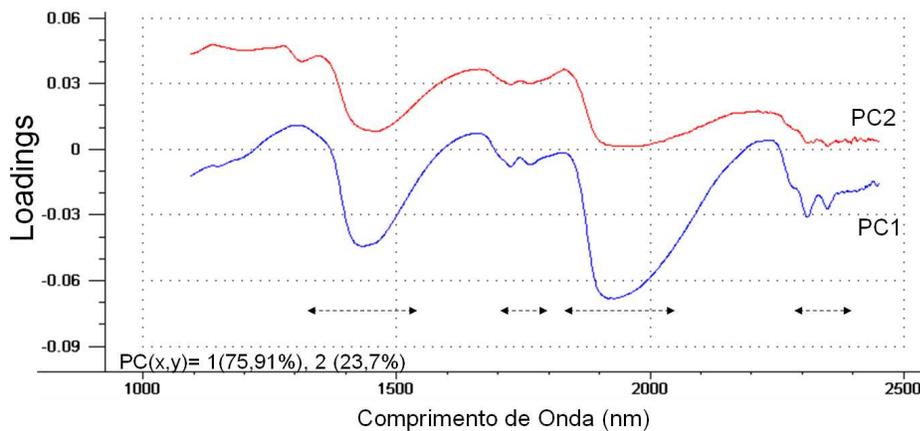
Testes comparativos foram realizados entre resultados obtidos com os espectros sem remoção do contínuo e com remoção do contínuo. A comparação dos RMSE destes modelos indicou que o processamento de ambos os tipos de espectros apresenta resultados similares. Entretanto, visando comparação futura dos espectros de laboratório com os espectros adquiridos por sensores remotos, optou-se pelo uso de espectros normalizados pela remoção do contínuo. Ademais, a análise com dados não normalizados pode ser influenciada por outros fatores não relacionados às feições diagnósticas dos alvos de interesse.

Foi também testado o processamento com a primeira derivada dos espectros (derivada Savitzky-Golay). A derivada é uma maneira de corrigir efeitos de base e melhorar a robustez do modelo, considerando-se o processamento a partir das medidas da declividade da curva espectral em cada ponto. Os resultados obtidos com os espectros normalizados pela remoção do contínuo, em comparação aos obtidos a partir da primeira derivada dos mesmos, foram semelhantes. Assim, considerando-se que os sensores remotos muitas vezes possuem poucas bandas, optou-se pelo uso mais prático e de fácil interpretação dos espectros normalizados apenas pela remoção do contínuo.



**Fig. 2.** Resposta de reflectância espectral do óleo cru, filme de óleo e emulsões ao longo do tempo para amostra com petróleo de grau API (a) 19,4 ; (b) 19,2 e (c) 27,7. As principais feições diagnósticas de HCs (e.g., Kallevik et al. 2000), estão indicadas na figura.

Os resultados obtidos computando-se também as medidas realizadas com 16, 20, 31 e 43 dias de exposição acrescentaram degradação nos modelos. Esta resposta da MQP é coerente com as respostas espectrais (**Fig. 2b**), uma vez que visualmente não são observadas variações das feições diagnósticas dentre os esses espectros. A partir dos *loadings* das principais componentes mais relevantes para a análise do conjunto de dados (**Fig. 3**), percebe-se que os intervalos espectrais de maior importância para caracterização das amostras, de acordo com sua condição de emulsificação, são coincidentes com os relacionados aos sobretons e combinações da ligação OH, bem como da C-H.



**Fig. 3.** *Loadings* do modelo preditivo para os óleos de grau API 19. Note que as regiões do espectro com maior relevância para a análise estatística coincidem com as regiões das feições espectrais diagnósticas de HCs (C-H) e OH.

Os erros de calibração dos modelos são apresentados na **Tab. 2**. Comparando-se os erros preditivos, observa-se que a qualidade dos modelos é distinta para sensores hiperespectrais e multiespectrais. No caso dos sensores hiperespectrais, o modelo indica uma possibilidade preditiva em torno de 1 dia de erro. Em contraste, para curvas registradas na resolução de sensores multiespectrais, como o ASTER, o modelo é severamente degradado.

**Tabela. 2.** Erros de calibração e de predição dos modelos gerados a partir de espectros em resolução total (FieldSpec FR) e re-amostrados para os sensores ProspecTIR e ASTER.

	VNIR / SWIR					
	Óleo API 19			Óleo API 27		
Espectro	FieldSpec	ProspecTIR	ASTER	FieldSpec	ProspecTIR	ASTER
RMSEC	12,6	15,0	39,3	12,4	19,1	33,8
RMSEP	13,3	20,9	48,9	18,3	22,9	44,7

#### 4. Estudo de Caso: Área teste com cena ASTER

Como estudo de caso, foi selecionada uma cena ASTER de 23/Nov/2004, na qual foi registrada uma extensa mancha de óleo sobre a superfície da bacia de Campos, litoral do Rio de Janeiro. Essa exsudação foi alvo de diversas publicações (e.g., Lorenzetti et al. 2006, Bentz et al. 2007, Lammoglia e Souza Filho 2009b), entretanto, nenhuma delas teve como foco a avaliação do tempo de exposição e emulsão do óleo com a água do mar.

A mancha registrada pelo sensor ASTER situa-se sobre o mega campo de Marlim Sul (**Fig. 4**), o qual contém petróleo de densidade entre 17 e 24 °API (Mello 1994). Lammoglia e Souza Filho (2010), a partir de dados de sensoriamento, indicaram que o óleo presente nessa mancha tem grau API próximo de 19,6. Assim, no presente trabalho, optou-se pelo uso dos modelos preditivos do tempo da exsudação gerados com petróleo de graus API 19,2 e 19,4.

O sensor ASTER possui três subsistemas de imageamento independentes que cobrem as três bandas no VIS-NIR com resolução espacial de 15m; seis bandas no SWIR com resolução espacial de 60 metros e cinco bandas no TIR com resolução espacial de 90 metros. Cada cena cobre aproximadamente 60 x 60 km (Abrams e Hook 2002). As bandas do SWIR do sensor ASTER são invariavelmente afetadas pelo efeito de *cross-talk* (Iwasaki et al., 2001). Esse efeito foi corrigido a partir do software desenvolvido por Iwasaki e Tonooka (2005). Para a correção dos efeitos atmosféricos e conversão dos dados para reflectância, utilizou-se o modelo de transferência radiativa MODTRAN4, implementado no software *Atmospheric Correction Now* (ACORN) (Imspec 2001).

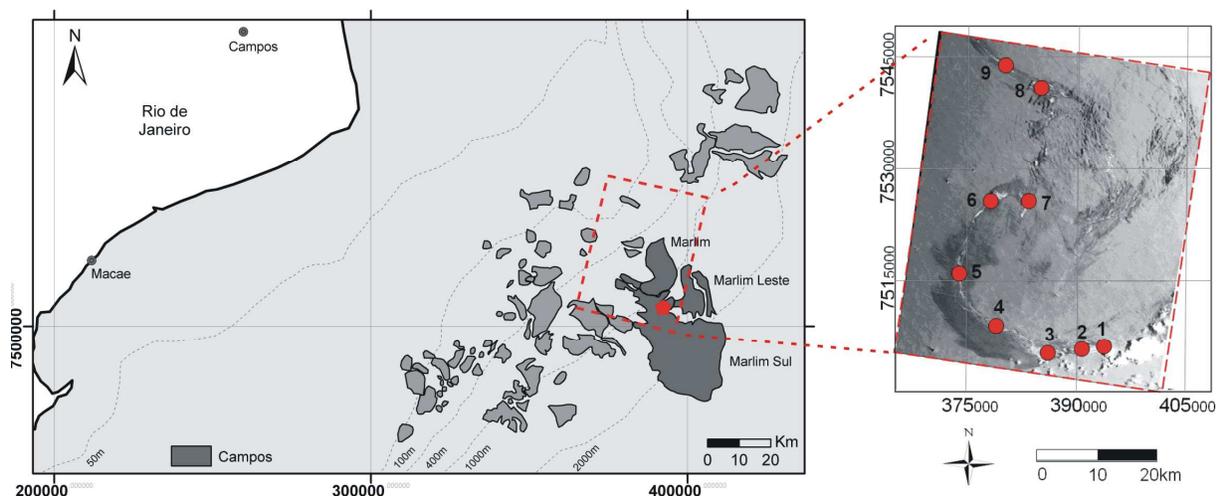
Na busca de espectros representativos das diferentes condições de emulsão circunscritas a mancha de óleo, optou-se pela extração de espectros médios de

pequenas sub-regiões contidas na extensão da mancha registrada na imagem ASTER, conforme indicado na **Fig. 4**. Os espectros representativos desses pontos são apresentados na **Fig. 5**. Os resultados das estimativas do tempo de exposição do óleo na superfície do oceano (i.e. idade da exsudação) a partir de cada um desses espectros estão apresentados na **Tab. 3**.

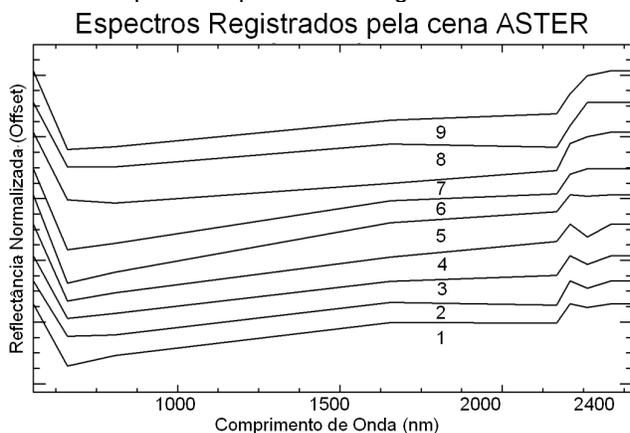
Segundo informações do IBAMA (GEAMA 2010), o escape foi identificado no dia 18/11/2004 pelo sistema robótico de monitoramento de sub-superfície (ROV – *Remotely Operated Vehicle*) da Petrobras, no bloco MLS-107. A mancha foi confirmada em superfície pela equipe do IBAMA no dia 20-11-2004. Assim, na data de registro da cena ASTER (23/11/2004), a mancha observada estaria próxima do seu 5º dia de exposição. Considerando-se que o escape de HCs ocorreu como pulsos e de modo contínuo durante esse período, a expectativa era de que os modelos quimiométricos registrassem variações entre filme de óleo recente até 5 dias dentro da extensão da mancha.

Os modelos quimiométricos gerados a partir dos dados de laboratório com petróleo de grau API 19, simulando a resposta espectral do sensor ASTER, indicam variações entre 3 e 4 dias de exposição da mancha. Considerando a baixa resolução espectral dos dados ASTER, o resultado é satisfatório. Entretanto, os modelos não indicaram a presença de óleo mais fresco (recém exposto ao ambiente) nas proximidades do ponto inicial da exsudação, tal como previsto.

Deve-se ponderar, contudo, que os resultados obtidos neste estudo de caso apresentaram razoável sucesso na estimativa do tempo de emulsão do óleo, uma vez que o erro foi da ordem de 1 dia. Ademais, foi possível estimar que o tempo de exposição do filme de óleo sobre a água do mar aumenta conforme o distanciamento dos pixels analisados (i.e., espectros do óleo) em relação ao ponto fonte da mancha. Assim, a despeito da insuficiente robustez dos modelos devido ao pequeno número de bandas oferecidas pelo sensor ASTER nesse estudo de caso, observou-se que os resultados foram bem sucedidos no mapeamento da tendência de maior tempo de exposição com o distanciamento da fonte da feição investigada (ver **Tab. 3**)



**Fig. 4.** Área de Estudo: Bacia de Campos – litoral do estado do Rio de Janeiro. A estrela indica o ponto focal da exsudação. O retângulo tracejado em vermelho indica a área na cena ASTER (novembro 2004) onde a exsudação foi registrada (mapa base adaptado de Milani e Araújo 2003). Os círculos 1-7 na imagem à direita correspondem às sub-regiões onde espectros representativos da exsudação foram extraídos a partir de pixels da imagem ASTER convertida para reflectância.



**Fig. 5.** Espectros de reflectância extraídos da cena ASTER, conforme indicado na Fig. 4.

	Valor Predito (horas)	Desvio Padrão
1	73,4	70,5
2	75,0	62,7
3	79,5	59,61
4	86,2	63,5
5	86,1	66,3
6	88,4	82,3
7	88,7	123,6
8	94,8	83,2
9	97,0	100,9

**Tabela 3.** Resultados preditivos do tempo de exposição ambiental e emulsificação de acordo com os espectros apresentados na Fig. 5.

## 5. Discussão e Conclusões

A partir de experimentos de laboratório foi possível a caracterização das respostas espectrais de reflectância da emulsão óleo-água. Ficou demonstrado que, com o aumento da emulsificação do óleo-água, as feições espectrais diagnósticas de HCs (~1,73/1,75 e 2,31/2,35  $\mu\text{m}$ ) são ressaltadas, ainda que no caso de finos filmes de óleo sobre água sejam menos pronunciadas. O contraste entre extremos de reflectância nos espectros de finos filmes de óleo são da ordem de 7% enquanto, nos espectros de emulsões estáveis, observa-se contraste de 15%. Da mesma forma, as feições

diagnósticas de OH (~1,4 e 1,9  $\mu\text{m}$ ) também se tornam mais pronunciadas com o aumento do tempo de exposição. Os modelos preditivos gerados por MQP, a partir de espectros medidos em laboratório, indicam a possibilidade de estimativa do tempo de emulsão e exposição ambiental do óleo cru em manchas no oceano. Ademais, mesmo quando a resolução espectral é degradada para sensores hiperespectrais (e.g., ProspecTIR) e multiespectrais (e.g., ASTER), os modelos preditivos ainda sim mostram-se eficientes. Entretanto, é notável a redução da robustez dos modelos conforme a redução do número de bandas dos sensores utilizados.

Com base no modelo gerado a partir dos dados de laboratório foi possível a investigação de uma área teste na Bacia de Campos. O modelo indicou que o filme de óleo sobre a água tinha entre 3 e 4 dias de exposição ao ambiente. Segundo registros históricos, o óleo contido na mancha tinha entre 0 a 5 dias de exposição, a depender da região da mancha. Assim, os modelos apresentaram estimativas razoáveis. A despeito de não ter indicado óleo recém-exposto na porção inicial da mancha, as estimativas confirmaram a tendência de aumento do tempo de exposição e emulsificação com o distanciamento do ponto de origem da mancha, além da indicação do tempo de emulsão.

Essas conclusões indicam a potencialidade do método aqui proposto pela primeira vez na literatura para estimativas do tempo de exposição do óleo sobre a água. Embora os resultados obtidos com o sensor ASTER tenham sido interessantes, apesar da limitação de bandas, destaca-se que o método é significativamente aquilatado na medida em que envolve dados hiperespectrais.

## 6. Referências Bibliográficas

- Abrams, M. e Hook, S. 2002. **ASTER User Handbook. Version 2**. JPL, 135 p.
- Aske, N.; Kallevik, H.; Sjöblom J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1304-1312, 2001.
- Beebe, K.R. e Kowalski B.R. An introduction to Multivariate Calibration and Analysis, **Anal Chem.**, v. 59, n. 17, p. 1007A-1017A, 1987.
- Bentz, C.B.; Lorenzetti J.A.; Kampel, M.; Politano, A.T.; Lucca, E.V.L. Contribuição de dados ASTER, CBERS, R99/SIPAM e OrbiSAR-1 para monitoramento oceânico – Resultados do Projeto FITOSAT. *In*: **Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Florianópolis, Brasil, INPE, p. 3755-3762, 2007.
- GEAMA – Grupo Executivo de Ações de Meio Ambiente. Disponível em <http://www.geama.defesacivil.rj.gov.br/modules.php?name=News&file=print&sid=35>. Acessado em julho-2010.
- Geladi, P. e Kowalski, B.R. Partial Least-Square Regression: A Tutorial, **Anal. Chim. Acta** v.185, p. 1-17, 1986.
- Iwasaki, A.; Fujisada, H.; Akao, H.; Shindou, O.; Akagi, S. Enhancement of spectral separation performance for ASTER/SWIR. **Proceedings of SPIE**, The International Society for Optical Engineering, 4486, p. 42-50, 2001.
- Imspec. **ACORN User's Guide**. Analytical Imaging and Geophysics. Boulder, CO, USA, 64 pp.

Iwasaki, A. e Tonooka, H. 2005. Validation of crosstalk correction algorithm for ASTER/SAWIR. **IEEE T Geosci Remote**, 43(12): 2747-2751, 2001.

Kallevik, H.; Hansen S.B.; Sjöblom, S.; Kvalheim, O.M.; Martin, O.; Sjöblom, J. Crude Oil Emulsion Characterized by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Techniques. **J. of Disp. Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 245-262, 2000.

Khadim, M.A. e Sarbar, M.A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. **J. Petrol. Sc. & Eng.**, v. 23, p. 213-221, 1999.

Lammoglia, T. e Souza Filho, C.R. Caracterização Espectral de petróleos de bacias produtoras brasileiras. *In Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Natal, RN, Brasil, p. 3235-3242, 2009a.

Lammoglia, T. e Souza Filho, C.R. Detecção e classificação de exsudações de hidrocarbonetos off-shore por espectroscopia e sensoriamento remoto, *In Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR*, Natal, RN, p. 3243-3251, 2009b.

Lammoglia, T. e Souza Filho, C.R. Offshore Hydrocarbon Seepage Characterization through Spectroscopy, Multivariate Statistics and Optical remote Sensing. *In: IGARSS/IEEE*, Oahu, Hawaii, p. 5033, 2010.

Lorenzetti, J.A.; M. Kampel, C.M. Bentz, A.R.; Torres, Jr. A Meso-scale Brazil current frontal Eddy: Observations by ASAR, RADARSAT-1 complemented with visible and infrared sensors, IN SITU data and numerical modeling. *In SEASAR*, Frascati, Italy, SP-613, 2006.

Mello, M.R.; Koutsoukos, E.A.M.; Morhriak, W.U.; Bacocoli, G. Selected petroleum systems in Brazil, *In L. B. Magoon and W.G.Dow (eds). The petroleum system - From source to trap*, **AAPG Memoir 60**, p. 499-512, 1994.

Milani, E.J. e Araújo, L.M. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. *In L.A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti and J.H. Gonçalves (Eds.) Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. CPRM, Brasília, BR, p. 541-576, 2003.

Paquini, C. e Bueno, A.F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. **Fuel**, v. 86, p.1927-1934, 2007.

Pérez-Caballero, G.; Andrade, J.M.; Muniategui, S.; Prada D. Comparison of single-reflection near-infrared and attenuated total reflection mid-infrared spectroscopies to identify and monitor hydrocarbons spilled in the marine environment. **Anal Bioanal Chem**, 395, 2335-2347, 2009.

Staniloae, D; Petrescu, B; Patroescu, C. Pattern Recognition-Based Software for Oil Spills Identification by Gas Chromatography and IR Spectrophotometry. **Environ Forensics**, v. 2, p. 363-366, 2001

The Unscrambler 9.7® - CAMO ASA – Disponível em <http://www.camo.com/>. Acessado em set/2009.

Wette, M.; Daniel, P.J.; Logan, G.A.; Thankappan, M. Assessing the effect of hydrocarbon oil type and thickness on a remote sensing signal: A sensitivity study based on the optical properties of two different oil types and the HYMAP and Quickbird sensors. **Rem. Sens. of Environment**, v. 113, n. 9, p. 2000-2010, 2009.

# CAPÍTULO 5

# Mapeamento e Caracterização do grau API de Exsudações de Hidrocarbonetos *Offshore* com base em Métodos de Sensoriamento Remoto

## Abstract

The goal of this work was the qualitative remote characterization (API gravity) of oil seepage on the ocean surface. In order to achieve this goal, two scenes of the Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection (ASTER) sensor were selected. These scenes recorded oil spills on the ocean surface in the Campos (Brazil) and Bay of Campeche (Gulf of Mexico) offshore basins. All the evidences analyzed indicate that these oil spills are typical oceanic seeps. The segmentation and delimitation of them were attained making use of an unsupervised neural network system called Fuzzy-Clustering. Spectra representative of seepage were extracted from the ASTER data pixels (9 bands) contained in the classified segments. These spectra were checked against API gravity predictive models generated from a library of oil spectra measured in the laboratory, with °API varying from 13 to 47. Based on this model, the values of 19.6 +/- 1.37 °API could be remotely estimated for the seep in the Campos Basin and of 15.9 +/- 2.9 °API for the Bay of Campeche. These results indicate the potential of the method proposed and of ASTER data to remotely infer HCs physical-chemical properties, once the true °API in the Campos and Campeche areas vary from 17-24 and 12-16.5, respectively. The data, methods and experience gained in this research can be operationally tested in offshore oil exploration and likewise be adapted to environmental monitoring of oil spills in coastal regions, such as the one that recently occurred in the Gulf of Mexico.

**Key Words:** hydrocarbon, API gravity, remote sensing, fuzzy clustering.

1. Introdução.....	132
2. Áreas de Estudos .....	133
2.1. Área de estudo I: Bacia de Campos (RJ) .....	133
2.2. Área de estudo II: Baía de Campeche (Sudeste do Golfo do México) .....	134
3. Materiais .....	136
4. Métodos .....	137
4.1. Medidas Espectrais de Reflectância (VIS, NIR e SWIR (0,35 a 2,5 µm)) .....	137
4.2. Processamento dos Dados Espectrais Obtidos no Laboratório .....	139
4.2.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (MQP) - background .....	139
4.2.2. MQP Aplicada às Medidas Espectrais de Reflectância .....	141
4.3. Pré-Processamento da cena ASTER .....	143
4.4. Segmentação de Exsudações por Redes Neurais .....	143
4.4.1. Fuzzy Clustering - background .....	143
4.4.2. Fuzzy Clustering aplicado aos dados ASTER.....	145
4.5. Seleção de Espectros Representativos das Exsudações .....	146
5. Previsão do Grau API de Exsudações com base em Dados ASTER.....	148
6. Discussão .....	148
7. Conclusões.....	150
8. Agradecimentos.....	151
9. Referências Bibliográficas.....	151

## 1. Introdução

A indústria do petróleo tem foco atual voltado para o aumento da capacidade de recuperação das reservas, bem como para descobertas em áreas de fronteira e em águas profundas. Uma das ferramentas modernas de grande impacto para essas novas descobertas é o sensoriamento remoto, principalmente no que tangencia o uso de imagens orbitais para detectar exsudações de hidrocarbonetos (HCs) em áreas distantes da costa.

Exsudações são escapes naturais de HCs que ocorrem tanto em terra (*onshore*) como no mar (*offshore*) a partir de um sistema petrolífero em sub-superfície. Esses escapes podem ser utilizados para exploração petrolífera, uma vez que mais de 75% das bacias petrolíferas apresentam exsudações, exceto aquelas com selos evaporíticos intactos (Clarke & Cleverly 1991, Clayton *et al.* 1991). Em paralelo, a crescente demanda por fontes energéticas, concomitante à valorização do monitoramento em tempo real da poluição na água do mar (i.e. vazamento de navios ou plataformas), requer utilização de técnicas avançadas de sensoriamento remoto.

O uso de sensoriamento remoto (SR) na exploração petrolífera permite uma avaliação precoce de áreas extensas a baixo custo, principalmente quando comparado à sísmica e perfuração/perfilagem. Além disso, o SR opera sem a necessidade precoce da presença humana na área sob investigação. Apesar de não comprovarem economicidade de áreas alvo, exsudações asseguram a presença de geração e migração de HCs. Neste sentido, sua caracterização via sensoriamento remoto permite a definição ágil de alvos dentro de áreas grandes para que, na continuidade do processo exploratório, outros métodos sejam empregados em áreas mais restritas.

Além dos sensores óticos orbitais, outros sistemas sensores podem ser utilizados para caracterização de manchas de óleo no mar. Os dados SAR (*Synthetic Aperture Radar*) permitem imageamento orbital ou aeroportado, diurno ou noturno e sob quaisquer condições de tempo e clima. Entretanto, tais dados não permitem inferências qualitativas sobre o óleo. Outro exemplo de destaque são sensores ativos de varredura de fluorescência a laser (LFS), que não operam em nível orbital, mas permitem inferências sobre qualidade do óleo. Os dados de SR ótico, por sua vez, são particularmente interessantes por permitirem imageamento orbital ou aeroportado e

caracterização qualitativa dos HCs (Fingas & Brown 2007, Lammoglia & Souza Filho 2009).

As características e propriedades físico-químicas dos HCs, tais como grau API (medida de quão leve ou pesado o petróleo é em relação à água), são de suma importância para a indústria petrolífera e petroquímica. Considerando os padrões adotados pela indústria do petróleo na América do Sul, óleos crus são considerados leves quando o °API é  $> 32$ , intermediários quando grau °API está entre 19 e 32, e pesados quando °API é  $< 19$ . O °API dos óleos, que também está associado à composição dos HCs (i.e. saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), é determinado facilmente por métodos geoquímicos em laboratório.

Considerando o exposto acima, esta pesquisa tem como proposta a avaliação do potencial das imagens óticas orbitais ASTER (*Spaceborne Thermal Emission and Reflection Sensor*) para detecção e mapeamento de manchas de óleo sobre o mar e para predição do grau API do óleo nelas contido. Duas áreas de estudo foram selecionadas para esses propósitos: a Bacia de Campos (Brasil) e a Baía de Campeche (Golfo do México).

## **2. Áreas de Estudos**

### **2.1. Área de estudo I: Bacia de Campos (RJ)**

A Bacia de Campos compreende a maior província petrolífera em operação no Brasil. Localiza-se na plataforma continental e talude da margem continental do sudeste brasileiro, entre a costa norte do RJ e ES, cobrindo cerca de 100.000 km<sup>2</sup>, dos quais apenas 500 km<sup>2</sup> em área emersa. Sua evolução tectônica engloba fase rift e drift com origem relacionada ao rompimento da Gondwana iniciado ao redor de 200Ma. O conjunto de rochas encontradas na Bacia pode ser agrupado em três seqüências tectono-sedimentares denominadas de: (i) *seqüência continental*, relacionada à tectônica rifte; (ii) *seqüência de transição*, durante a qual houve deposição de evaporitos e relativa quiescência tectônica e; (iii) *megasseqüência marinha*, quando da deposição marinha franca, afetada por tectônica gravitacional e halocinese (Guardado *et al.* 2000, Winter *et al.* 2007).

As fácies que constituem o reservatório compreendem arenitos muito finos a médios interpretados como sendo depósitos originados pela ação de correntes de contorno em águas profundas que retrabalham os espessos corpos turbidíticos. Os folhelhos calcíferos da Fm. Lagoa Feia, depositados durante o Neo-cretáceo, são as principais rochas geradoras deste sistema petrolífero (Mello *et al.* 1994, Guardado *et al.* 2000, Milani & Araújo 2003). Os reservatórios mais significativos, em se tratando de volume, são os turbiditos arenosos da Formação Carapebus, do Neo-Cretáceo e Terciário. Outros reservatórios são reportados nos basaltos fraturados da Fm. Cabiúnas, nas coquinas da Fm. Lagoa Feia e nos carbonatos porosos da Fm. Macaé (Dias *et al.* 1990). A rocha fonte localiza-se a 2km abaixo do reservatório, de tal modo, que para alcançá-lo, o óleo migrou através de zonas falhadas de arenitos Oligocenos (Mello *et al.* 1994). Ademais, os evaporitos tiveram importante participação na conformidade da morfologia e no dinamismo da migração e trapeamento de HCs.

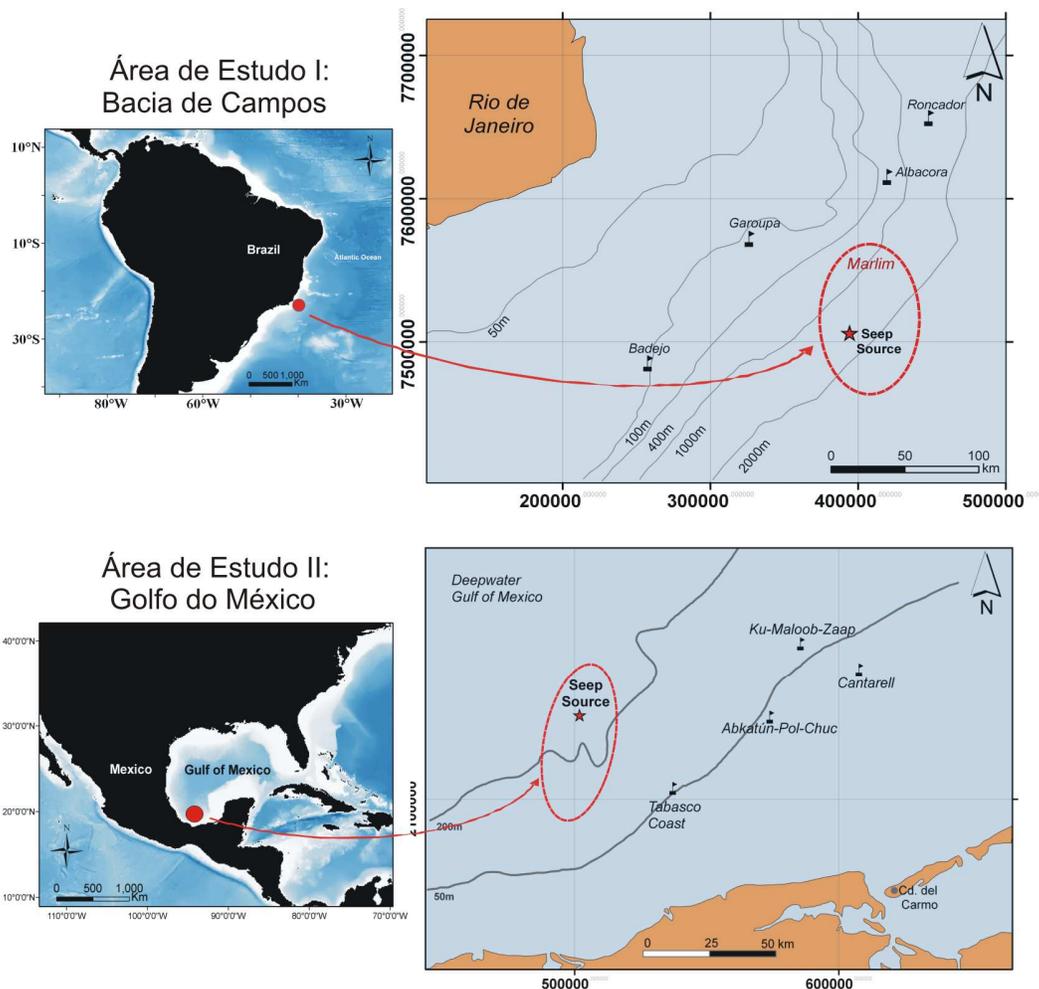
Exsudação são comumente observados nessa bacia e a sua existência local William & Lawrence (2002) está ligada a: (i) presença de rochas ricas em HCs; (ii) ocorrência de altas taxas de sedimentação e, por conseguinte, sobrepressão; (iii) presença de estruturas salinas com falhamento raso, (iv) existência de eventuais reservatórios com óleos de grau API mais elevado. Ademais, nos sistemas dominados por falhamento tectônico, trapas tendem a apresentar exsudações ao longo do tempo geológico.

Em novembro de 2004, uma extensa mancha de óleo no mar, resultado de uma exsudação oceânica, foi registrada na Bacia de Campos pelo sensor/satélite ASTER/Terra. O foco da exsudação, quando plotado sobre um mapa de reservatórios da bacia (**Fig. 1-I**), se situa se sobre o mega campo de Marlim Sul, o qual contém petróleo de densidade entre 17 e 24 °API (Mello *et al.* 1994).

## **2.2. Área de estudo II: Baía de Campeche (Sudeste do Golfo do México)**

A Baía de Campeche está compreendida na plataforma continental da porção sudeste do Golfo do México, região na qual se situam os reservatórios mais produtivos de petróleo mexicanos (Barrete 1996).

A origem da Bacia do Golfo do México está relacionada à separação da América do Norte em relação à África e América do Sul no final do Triássico e Neo-Jurássico. A evolução tectônica desse Golfo pode ser resumida em: (i) rifteamento durante Triássico-Jurássico (230-144ma); (ii) margem passiva durante final do Jurássico (144-130ma); (iii) subsidência termal durante o neo-cretáceo (130-98ma); (iv) flexão crustal e colisão de arcos de ilha no final do Cretáceo (98-66,5ma); (v) orogênese e relaxamento crustal no Paleoceno-Eoceno (66.5-49.5ma); (vi) transpressão do Eoceno ao presente (49.5ma – presente); orogênese do Mioceno ou orogênese Chiapaneca (11.7 ma - presente) (Aquino-López 2004).



**Figura 1.** Localização da área de estudo I: Bacia de Campos – a exsudação situa-se sobre o campo de Marlim (adaptado de Milani & Araújo (2003)). II: Baía de Campeche (SE Golfo do México) – a exsudação se insere em uma região de produção de óleo pesado. Adaptado de PEMEX (2009). Dados de batimetria de GEBCO NASA (2002).

Cinco grandes famílias de rochas reservatório de HCs, com diferentes assinaturas geoquímicas, são descritas no Golfo do México: carbonato marinho Oxfordiano, margas marinhas Oxfordiana, margas marinhas Titoniana, carbonato/evaporito marinho Cretáceo, além de um sistema deltaico Terciário de rochas fonte siliciclásticas de delta marinho (Katz *et al.* 2007). Na região da Baía de Campeche, o petróleo foi gerado pela família mais importante de rochas fontes Titonianas, que compreendem carbonatos, folhelhos e margas escuras. Os maiores volumes de HCs são provenientes dos folhelhos calcíferos, ricos em matéria orgânica do tipo II, que foram depositadas em uma plataforma clástica carbonática. Os reservatórios Jurássicos e Cretáceos são rochas carbonáticas e brechas dolomíticas seladas por folhelhos Paleocenos. As trapas são estruturas anticlinais formadas por cavalgamentos (overthrusting) no Mioceno/Plioceno (Guzmán-Vega *et al.*, 1995; Romero *et al.* 2000, Mitra *et al.* 2005).

Exsudações são também verificadas com alta frequência na Baía de Campeche (e.g., Miranda *et al.* 2004; Scholz-Böttcher *et al.* 2009). As exsudações devem-se à tectônica salina e a geração ativa a partir de uma rocha fonte Titoniana (Neo Jurrásica), uma vez que falhas e diápiros salinos criam caminhos que possibilitam a migração dos HCs a partir de rochas fonte e também dos reservatórios.

Em Abril de 2006 uma mancha de óleo foi registrada na Baía de Campeche pelo sensor ASTER/Terra (**Fig. 1-II**), a cerca de 80 km da costa Mexicana (Estados de Tabasco e Campeche). Essa mancha, derivada de uma exsudação marinho, situa-se sobre a área de ocorrência de óleos mais pesados na Baía de Campeche, tais como os provenientes de Ayin (Scharder 2009), Xulum (15°– 16,5° API, PEMEX 2008), e Nab (API < 12°) e Chuktah e Tamil (13° < API < 22°) de água profunda (Alcocer 2009).

### **3. Materiais**

Para este trabalho foram utilizadas 17 amostras de HCs líquidos compreendidas na oleoteca da Universidade Estadual de Campinas. Tais amostras abrangem óleos crus com °API variando de 13 a 47.

Dois cenas do sensor ASTER (*Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer*) foram utilizadas na pesquisa; uma com cobertura na Bacia de Campos (Brasil) (registro em 23/novembro/2004) e outra na Baía de Campeche (Golfo do México) (registro em 27/abril/2006).

O sensor ASTER opera a bordo do satélite TERRA. Apresenta três subsistemas de imageamento independentes que cobrem a porção do *visible and near infrared* (VNIR) do espectro eletromagnético com três bandas e resolução espacial de 15m; a porção do *shortwave infrared* (SWIR) com seis bandas e resolução espacial de 60 metros; e a região do *thermal infrared* (TIR) com cinco bandas e resolução espacial de 90 metros. Cada cena abrange aproximadamente 60 x 60 km (Abrams & Hook 2002).

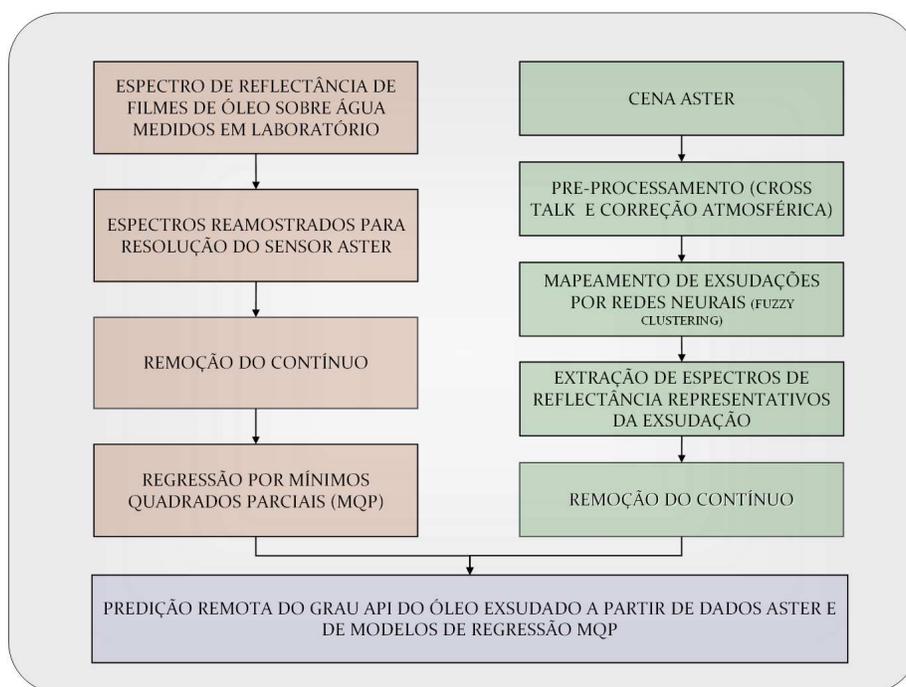
#### **4. Métodos**

A determinação remota do  $^{\circ}$ API de manchas de óleo no mar com base na sua resposta de reflectância espectral envolveu diversas etapas metodológicas, entre as quais (**Fig. 2**): (1) medidas espectrais de laboratório; (2) processamento espectral dos dados; (3) seleção e pré-processamento de imagens ASTER com registro dos seepages; (4) processamento digital das imagens por redes neurais para mapeamento das exsudações; (5) seleção de espectros representativos das exsudações a partir de pixels extraídos da imagem ASTER; (6) processamento integrado por estatística multivariada dos espectros derivados da imagem ASTER e de medidas espectrais de reflectância de laboratório.

##### **4.1. Medidas Espectrais de Reflectância (VIS, NIR e SWIR (0,35 a 2,5 $\mu$ m))**

A caracterização espectral de diferentes amostras de óleo foi executada com um espectrorradiômetro portátil FiedSpec® PRO da ASD (*Analytical Spectra Devices*) para as porções do visível, infravermelho próximo e de ondas curtas (VNIR-SWIR), tendo Spectralon® como padrão de referência branca. Esse espectrômetro oferece intervalo de amostragem de 1,4 a 2 nm e resolução espectral entre 3 e 10 nm (ASD 2010).

Foram efetuadas medidas de amostras de óleo puro, bem como de óleo sobre água, simulando uma exsudação *offshore*. Para as medidas de óleo puro, o mesmo foi despejado em uma placa de Petri. Para as medidas de filmes de óleo sobre água, o óleo foi depositado sobre a água do mar também na placa de Petri. A quantidade de óleo utilizada foi suficiente para que o filme de óleo atingisse uma espessura de 127 m. Para ambos os casos, as bordas da placa de Petri foram cobertas com material amorfo, isento de resposta espectral, evitando qualquer interferência espectral nas medidas dos óleos.



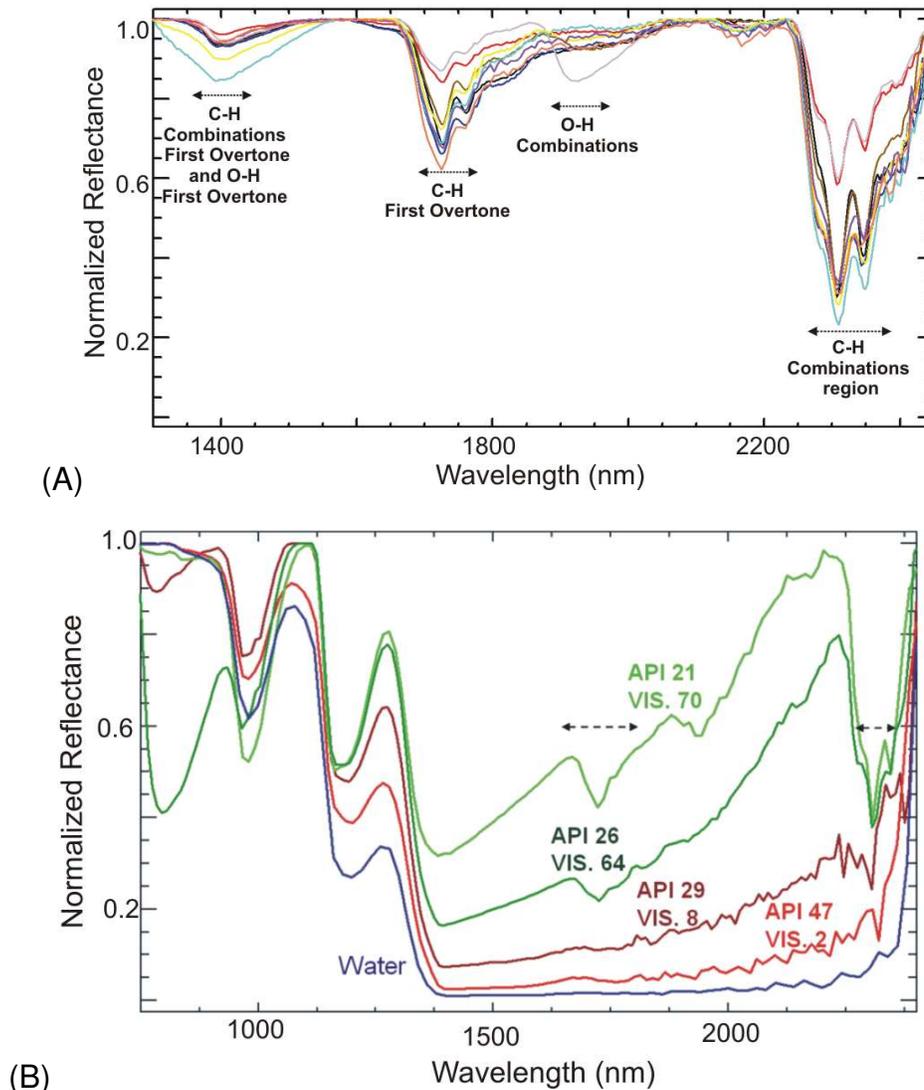
**Figure 2:** Etapas metodológicas seguidas para classificação qualitativa de exsudações e determinação de seu °API a partir de imagens orbitais.

Considerando a possibilidade de variações da resposta espectral a depender das condições de iluminação e geometria de visada (posição da fibra ótica do espectrorradiômetro em relação a amostra), foram efetuadas medidas sob diversos arranjos: iluminação de 0°, 15°, 30° e 45° e visada em 0°, 15°, 30° e 45°, respectivamente.

As respostas espectrais das medidas estão ilustradas nas **Figs 3a e 3b**. As feições diagnósticas no intervalo do NIR-SWIR devem-se essencialmente às ligações Carbono-Hidrogênio (C-H, C-H<sub>2</sub> e C-H<sub>3</sub>) e grupos hidroxila (O-H) (Cloutis 1989, Silverstein & Webster 1998, Kallevik *et. al.* 2000b, Winkelmann 2005). A região do SWIR concentra as principais feições diagnósticas devidas aos sobretons e combinações de HCs (**Fig. 3a**).

No caso das medidas de óleo sobre 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 10-30 µm, enquanto a caracterização espectral

de petróleos menos viscosos e de maior grau API ( $\sim >27$ ), requer espessuras maiores que 100-150  $\mu\text{m}$ . As feições espectrais são, entretanto, bastante suavizadas quando o óleo se apresenta como filme sobre água (**Fig. 3b**).



**Figure. 3.** (a) Espectros de reflectância de amostras de Óleo Puro no SWIR normalizados pela remoção do contínuo. A figura inclui hidrocarbonetos com grau API de 47, 40, 36, 29, 25, 21, 21, 20, 14. (b) Espectros de reflectância de filmes de óleo sobre água. A espessura do óleo em todos os casos é de 30 $\mu\text{m}$ .

## 4.2. Processamento dos Dados Espectrais Obtidos no Laboratório

### 4.2.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (MQP) - *background*

Espectros de reflectância de petróleo (NIR/SWIR) apresentam feições diagnósticas resultantes da superposição de feições individuais de diferentes moléculas. Conseqüentemente, sua interpretação é bastante complexa. Para contornar

essa dificuldade, optou-se pelo uso de métodos de quimiometria (e.g. regressão por mínimos quadrados parciais), os quais são muito úteis na caracterização química de óleos, mas pouco utilizados em espectroscopia (e.g., Hidajat & Chong 2000; kallevik *et al.* 2000a, 2000b; Aske *et al.* 2001; Pasquini & Bueno 2007).

A regressão MQP é uma técnica que combina características da Análise de Componentes Principais com regressão múltipla objetivando relacionar variações das respostas (variáveis Y) com as variações dos parâmetros de predição (variáveis X). A MQP correlaciona componentes das variáveis X, nesse caso os valores dos espectros normalizados, que são relevantes também para as variáveis preditas (Y) (i.e. grau API). Nesse processo, são encontrados *Scores* e *Loadings* que decompõem simultaneamente X e Y com a premissa de explicar ao máximo a covariância entre essas variáveis. Em seguida, é efetuada uma regressão entre as variáveis latentes e a resposta (Aske *et al.* 2001).

Em termos matemáticos, as matrizes são decompostas segundo:

$$X = TP + E = S t_i p_i + E \quad (\text{eq. 1})$$

$$Y = UQ + F = S u_i q_i + F \quad (\text{eq. 2})$$

onde *i* são as variáveis latentes, T e U são as matrizes de *Scores* das matrizes X e Y, respectivamente; P e Q são as matrizes dos *Loadings* das matrizes X e Y, respectivamente; e E e F são os resíduos. X e Y são correlacionados por uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear:

$$u_i = b_i t_i \quad (\text{eq. 3})$$

Os valores de  $b_i$  são agrupados na matriz diagonal B, que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de *Scores* U de Y e a matriz de *Scores* T de X. A melhor relação linear possível entre os *Scores* desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de X e Y. A matriz Y ( $Y = TBQ + F$ ) pode ser calculada a partir de  $u_i$ . Assim, os valores a serem preditos para novas amostras ( $T^*$ ) são calculados por:

$$Y = T^* B Q \quad (\text{eq. 3})$$

Nesse processo, é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito utilizando-se um procedimento chamado validação cruzada, no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Ademais, o número adequado de

variáveis latentes é importante para evitar o *overfitting* da regressão (The Unscrambler®, LAQQA 2010).

O propósito do uso desta técnica é o cálculo do valor de resposta desconhecido, por exemplo, grau API, usando um modelo de regressão. Ademais, é bastante adequada para dados correlacionados e/ou redundantes, como dados espectrais, e para relações não triviais, como espectro de reflectância e grau API.

Os erros dos modelos de calibração e predição podem ser expressos pelo RMSE (*Root Mean Squared Error*). O erro de predição (RMSEP) é calculado por:

$$\sqrt{\sum (y_{ip} - y_{ir})^2 \div n} \text{ (eq. 4)}$$

onde  $y_{ip}$  = valor do parâmetro Y estimado para a amostra I;  $y_{ir}$  = valor de referência para aquele valor;  $n$  = número de amostras utilizadas. Este erro, que apresenta a mesma unidade dos parâmetros originais utilizados, pode ser entendido como a média dos erros de predição. O *Root Mean Squared Error of Calibration* (RMSEC) é a medida do ajuste e qualidade do modelo com base apenas nos valores das amostras de calibração. Ademais, a qualidade do modelo, bem como sua capacidade preditiva, pode ser avaliada através do  $R^2$ , o qual representa o quadrado do coeficiente entre os valores preditos e os medidos. Os valores de  $R^2$  variam entre 0 e 1, sendo desejáveis os valores mais próximos de 1 (Geladi & Kowalski 1986, Beebe & Kowalski 1987, The Unscrambler®).

#### 4.2.2. MQP Aplicada às Medidas Espectrais de Reflectância

Previamente à regressão por mínimos quadrados parciais, os espectros foram normalizados pela remoção do contínuo. Essa normalização compreende a remoção da variação de albedo da curva espectral por um polinômio que a descreve, o que leva ao realce absoluto das feições espectrais diagnósticas de hidrocarbonetos, facilitando a comparação entre espectros (e.g. Van der Meer 2004).

Para execução da MQP, foram utilizados três espectros representativos de cada amostra, totalizando 51 espectros. A regressão dos espectros de reflectância no VNIR-SWIR indicou que é possível diferenciar os tipos de óleo (i.e. °API) na forma de óleo puro ou quando os mesmos estão na forma de filmes sobre água (espessura = 127  $\mu\text{m}$ ), conforme ilustrado na **Tabela 1**.

Uma vez registrados, os espectros de óleos medidos em laboratório foram re-amostrados para a resolução espectral do sensor ASTER. O valor da resposta espectral dos óleos em cada intervalo de amostragem foi calculado com base em uma gaussiana centrada no ponto máximo da distribuição de cada uma das nove bandas do sensor ASTER. Os resultados obtidos pela MQP para determinação do <sup>o</sup>API a partir das curvas refletância espectral re-amostradas para o sensor ASTER estão ilustrados na **Tabela 1**.

Para melhor caracterização da exsudação *offshore*, procedeu-se a MQP para 94 espectros de reflectância de 17 amostras de filmes de óleo sobre água. Este modelo foi gerado a partir de espectros resultantes de medidas em diferentes espessuras de óleo sobre água (i.e. 18 a 127  $\mu\text{m}$ ), bem como resultantes de diferentes geometrias de medidas (i.e. visada e iluminação). O objetivo dessas permutações foi o de englobar o máximo possível de variações eventualmente encontradas na situação real de exsudação no oceano.

Os espectros foram re-amostrados para a resolução espectral do sensor ASTER e normalizados pela remoção do contínuo para coerente comparação entre as medidas de espectroscopia de reflectância e o imageamento multiespectral. A partir da Análise de Componentes Principais, sete amostras foram excluídas por constituírem pontos extremos (*outliers*). O processamento foi então realizado com 87 espectros de reflectância e os resultados estão apresentados na **Tabela 1** como ASTER 2. Considerando os *loadings* da análise de componentes principais, as bandas do sensor ASTER com valores em modulo mais alto são as 5 e 6 (2.165 e 2.205 nm). Assim, estas bandas ( i.e. comprimentos de onda) podem ser entendidas como de alta relevância para segregação dos diferentes tipos de hidrocarbonetos de acordo com o grau API.

**Tabela. 1.** Comparação dos resultados para predição do grau API com base nos espectros de reflectância. A comparação pode ser feita através dos erros de calibração e erros preditivos.

	VNIR / SWIR				
	Óleo Cru		Filme de Óleo sobre água		
<b>Espetro</b>	FieldSpec	ASTER	FieldSpec	ASTER	ASTER 2
<b>RMSEC</b>	0,312	2,653	0,997	3,015	3,594
<b>RMSEP</b>	0,597	3,542	1,277	3,729	3,997

### 4.3. Pré-Processamento da cena ASTER

As bandas do SWIR do sensor ASTER são invariavelmente afetadas pelo efeito de *cross-talk* (Iwasaki *et al.* 2001). Para minimização desse efeito, sobre os dados originais nível 1B, foi aplicado o algoritmo de correção do *cross-talk* (ERSDAC 2001). A correção atmosférica e a conversão dos dados ASTER em reflectância aparente na superfície foi feita utilizando-se o software *Atmospheric Correction Now* (ACORN), que envolve um cálculo da transferência radiativa baseada no modelo MODTRAN-4 (Imspec 2001).

### 4.4. Segmentação de Exsudações por Redes Neurais

#### 4.4.1. *Fuzzy Clustering* - background

Para mapeamento e delimitação da mancha de óleo nas imagens ASTER optou-se pelo uso de um tipo de redes neurais (RNs) não supervisionadas conhecido como Fuzzy Clustering (Looney 2002). Esse algoritmo compõe o programa GeoXplore (Looney & Yu 2000), que trabalha em combinação com o software ArcSDM ([www.ige.unicamp.br/sdm](http://www.ige.unicamp.br/sdm)) e ArcGIS.

Este tipo de classificação digital objetivou o reconhecimento de padrões ocultos em pixels da cena ASTER da área de estudo, considerando a resolução espectral de 14 bandas e a resolução espacial de 15 metros. Entre outras vantagens, essa classificação espectro-espacial por RNs permite a integração dos dados do VNIR-SWIR com os do TIR. Em função de suas características, as RNs possibilitam que os dados ASTER sejam processados na sua forma bruta (1B), pré-processada, ou como produtos finais (e.g., produtos L2 : AST\_04, AST\_05 e AST\_08).

O sistema de classificação não supervisionada por RNs aqui utilizado não requer pontos de treinamento, pois o *fuzzy clustering* é feito exclusivamente a partir dos dados. O próprio sistema auto-organiza os dados em classes com valores similares e um vetor protótipo é computado para cada classe. Quando um vetor de atributos desconhecido é colocado no sistema, o mesmo é atribuído a uma classe com o protótipo mais próximo. O resultado é, na verdade, uma medida da possibilidade de um determinado valor pertencer à determinada classe. Trata-se de um bom método para ser utilizado quando

as classes dos grupos se enquadram em círculos de raios fixos, uma vez que esse agrupamento é imune a anomalias numéricas (Looney & Yu 2000).

Através do software, é possível a interação do usuário em pontos críticos do algoritmo. Por exemplo, é possível gerar e, em seguida, diminuir um grande conjunto de protótipos iniciais distribuídos uniformemente. Os protótipos são localizados nas regiões com maior densidade de pontos dentro de um agrupamento e não são influenciados por outros agrupamentos, nem por seus tamanhos. Diferente de outros agrupamentos fuzzy, este algoritmo modifica a validação Xie-Beni, uma vez que soma os erros médios quadráticos de cada agrupamento considerando apenas os vetores inseridos no agrupamento (cluster) (Looney 2002).

Este sistema pode ser melhor explicado considerando suas diferentes etapas de processamento. Inicialmente as bandas do ASTER são combinadas entre si para que um único valor de saída seja determinado para cada combinação dos valores de entrada, gerando a clássica tabela denominada *unique conditions*, que representa os dados de entrada primordiais nas RNs. Nessa tabela: (i) cada linha pode ser entendida com um *feature vector*  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , onde cada  $x_n$  corresponde ao valor ou atributo da feição. Há  $N$  atributos para cada objeto numa população de objetos. Há  $Q$  linhas ou *feature vectors*. A partir desses dados, o objetivo é particionar a população de *feature vectors* em classes de objetos.

O funcionamento do algoritmo de *Fuzzy Clustering* utilizado neste trabalho pode ser resumido nas seguintes etapas:

(1) Entrada na RN com um número de  $K$  classes, maior que o número de classes esperado com auxílio da equação empírica:  $K = \text{Max} \{6N + 12\log_2(Q), Q\}$ ;

(2) Escalação da primeira classe  $K$  dos vetores  $Q$  como centros de agrupamentos (clusters -  $z^1 \dots z^k$ );

(3) Para cada vetor, atribuição de  $x^{(q)}$  ao  $z^k$  (centro de agrupamento) mais próximo através de  $c[q]=k$ ;

(4) Obtenção do valor fuzzy ponderado (WFEV – *weighted fuzzy expected value*)

para que cada agrupamento tenha um novo centro. O WFEV =  $\mu^* = \sum_{p=1}^P .W_p \times S_p$  , onde

fuzzy weight =  $W_p = w_p / \sum_{r=1}^P . w_r$  , onde  $w_p = e^{[-(s_p - \mu)^2 / (2\sigma^2)]}$  para  $p=[1, \dots, P]$  ,

$\mu = s_1 + s_2 + \dots + s_p \div p$  e  $\sigma = 1/4x(1/M)^{1/n}$  , onde  $\mu$ =média,  $s$ =amostra,  $w_p$ =fuzzy weight,  $P$ = número de amostras,  $m$ = número de agrupamentos,  $n$ =número de *layers* evidenciais);

(5) Novamente associar cada  $x(q)$  a um vetor protótipo a partir da menor distância;

(6) No caso do centro de um agrupamento variar mais do que determinados patamares ( $\epsilon$ ), o processamento é repetido;

(7) Computação da variância do fuzzy ponderado (weighted fuzzy) para cada agrupamento WFEV  $d_{WFEV}$  das distâncias entre os centros;

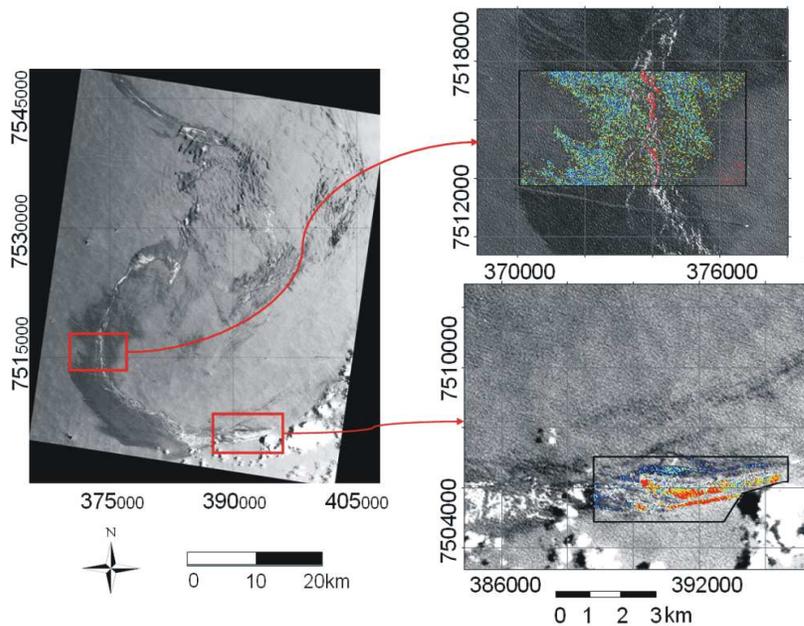
(8) União dos agrupamentos no caso das distâncias entre seus centros ser menor que  $\beta d$ , onde  $d_{WFEV}$  é o MWFEV de todas as distâncias e  $\beta$  satisfaz  $0 < \beta < 1.0$ , ( $\beta = 0.5$  é um bom valor empírico inicial) (Looney & Yu 2000, 2002).

#### 4.4.2. **Fuzzy Clustering aplicado aos dados ASTER**

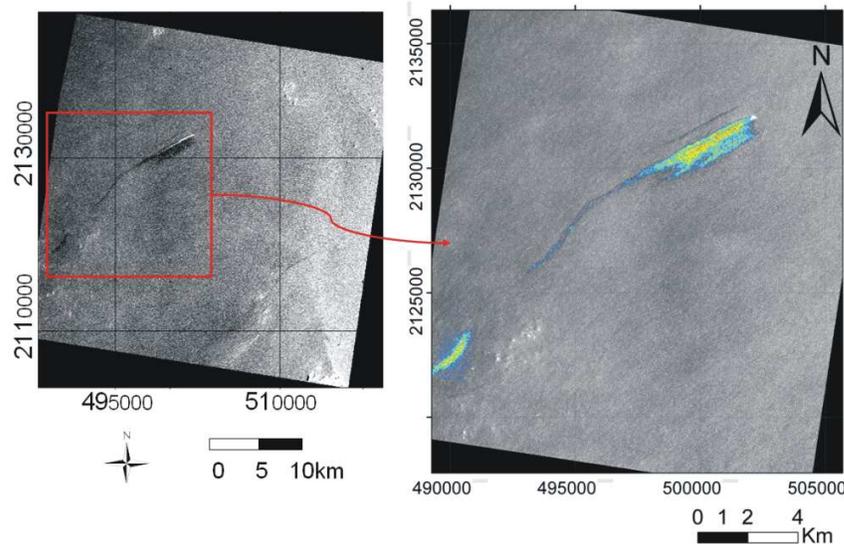
Os dados de entrada na RN (mapas evidenciais) foram processados da seguinte forma: (i) re-dimensionamento da resolução espacial das bandas do SWIR e do TIR do sensor ASTER para 15 metros; (ii) divisão da cena ASTER em sub-áreas individuais para agilização do processamento dos dados. Para essas sub-áreas, três tipos de arranjos de dados ASTER foram constituídos: um com 14 bandas (VNIR-SWIR-TIR) em radiância, outro com nove bandas (VNIR-SWIR) convertidas para reflectância e outro com cinco bandas (TIR) convertidas para emissividade.

Os melhores resultados do processamento por RNs *Fuzzy Clustering* (**Fig. 4 e Fig 5**) foram obtidos com base apenas em dados ASTER convertidos em reflectância. Ou seja, os resultados baseados nas nove bandas do VNIR-SWIR foram superiores aos resultados considerando as 14 bandas ou apenas cinco bandas de emissividade. Esta classificação espectro-espacial através do ArcSDM permitiu a separação não somente das áreas com óleo daquelas com água do mar, mas também a separação de áreas de maior e menor espessura relativa do filme de óleo sobre a água do mar. Este tipo de análise espectro-espacial mostra-se particularmente interessante para o caso de

exsudações *offshore*, pois avalia não só as diferenças de resposta espectral entre óleo e água, mas também a forma (geometria) da exsudação.



**Figura. 4.** Mapas de prospectividade para presença de óleo sobre a água do mar na Bacia de Campos em dois diferentes cortes da cena ASTER com base nas nove bandas do VNIR-SWIR convertidas para reflectância. Alta e baixa prospectividade são representadas por tons de vermelho e azul, respectivamente. As cores indicam também variações de espessura do filme de óleo.

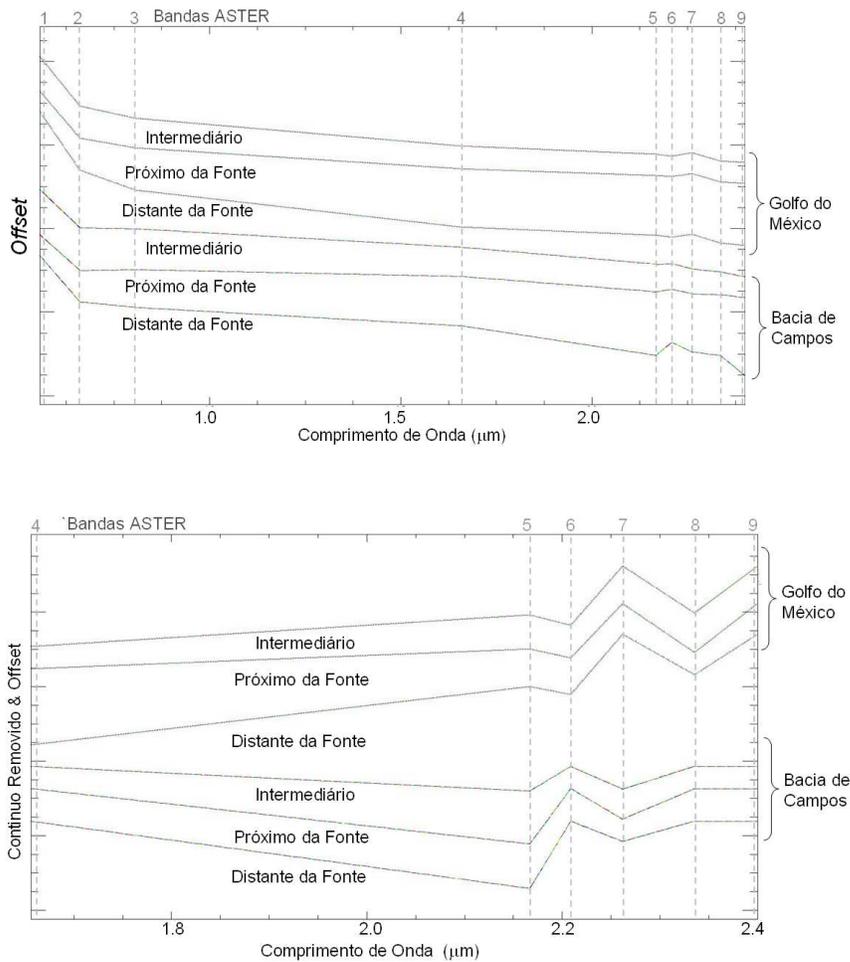


**Figura. 5.** Mapa de prospectividade para presença de óleo sobre a água do mar na Baía de Campeche registrada pela cena ASTER com base nas nove bandas do VNIR-SWIR convertidas para reflectância. Alta e baixa prospectividade são representadas por tons de vermelho e azul, respectivamente. As cores indicam também variações de espessura do filme de óleo.

#### 4.5. Seleção de Espectros Representativos das Exsudações

Uma vez delimitadas as manchas de HCs, foi possível selecionar espectros representativos das mesmas. Dez (10) espectros foram extraídos de pixels representativos de cada exsudação de óleo contida na imagem ASTER convertida para

reflectância no intervalo VNIR-SWIR (9 bandas). Esses 10 espectros correspondem, na realidade, a espectros médios obtidos de pequenas áreas selecionadas em diversas porções da mancha de petróleo ilustrada nas **Figs. 4 e 5**. Essas pequenas áreas compreendem porções centrais ou marginais da exsudação, em diferentes distâncias da principal região focal da exsudação, bem como áreas com variações tonais em composições coloridas falsa-cor das bandas ASTER 321 em RGB. Na **Fig. 6** são apresentados 3 espectros médios representativos de regiões com óleo de regiões relativamente próximas, intermediárias ou distantes do ponto de origem da mancha. Ao



**Fig. 6.** Espectros de HCs extraídos das exsudações da Bacia de Campos e de Baía de Campeche. Em (a) estão expostos três espectros médios para cada cena, incluindo (i) um espectro próximo a fonte, (ii) um espectro intermediário e (iii) um espectro de regiões mais distantes da fonte. Em (b) são observados os mesmos espectros, porém normalizados pela remoção do contínuo.

observar tais espectros, particularmente os normalizados pela remoção do continuum (**Fig. 6b**), nota-se alta similaridade dentre os mesmos, independente de seu posicionamento na área de abrangência da mancha.

## 5. Previsão do Grau API de Exsudações com base em Dados ASTER

Buscando classificar remotamente o óleo exsudado e registrado nas cenas ASTER aqui utilizadas, os 10 espectros da exsudação de cada cena foram inseridos no modelo de MQP. O resultado pode ser observado na **Tabela 2**. Nota-se que a partir do modelo obteve-se uma média de 19,6 +/- 1,29 para o °API da Bacia de Campos e de 15,9 +/- 2,9. para a Baía de Campeche.

**Tabela 2.** Tabela com resultados da classificação do grau API para áreas de estudo.

		Predição do Grau API a partir dos espectros derivados das cenas										Resultado Médio
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Brasil	API Predito	18,51	19,66	19,38	19,37	18,26	19,31	21,29	20,09	19,47	20,19	19,55
	Desvio	1,25	1,19	1,26	1,31	1,28	1,26	1,32	1,35	1,39	1,27	1,29
Golfo do México	API Predito	15,71	16,47	15,96	15,7	15,75	16,92	16,64	15,24	15,62	14,93	15,89
	Desvio	3,2	3,07	3,09	3,26	3,14	2,97	2,37	3,13	2,72	2,68	2,96

## 6. Discussão

A classificação espectro-espacial por RNs não supervisionadas permitiu a discriminação de regiões favoráveis à presença de óleo considerando: (i) setores ou todas as bandas da imagem ASTER/Terra, ou seja, informações no intervalo VNIR-SWIR-TIR; (ii) dados pré-processados ou não; (iii) variáveis espectrais e geométricas simultaneamente. Os melhores resultados, entretanto, foram obtidos quando baseados apenas nos dados do VNIR-SWIR convertidos para reflectância. Esta classificação não supervisionada mostra potencial para mapeamento e monitoramento do oceano, pois não requer pontos de treinamento nem parâmetros pré-estabelecidos.

As medidas de reflectância de laboratório de amostras de óleo cru e filmes de óleo sobre água permitem o apontamento de feições diagnósticas dos mesmos. Quando avaliados por MQPR, percebe-se que é também possível correlacionar a reflectância espectral com o °API das amostras, ainda que as curvas estejam re-amostradas para resolução espectral de sensores orbitais multiespectrais, como o ASTER.

Resultados anteriores sobre a predição do °API de amostras de óleo puro baseados em medidas de absorbância (Pasquini & Bueno, 2007) são comparáveis

àqueles obtidos neste trabalho, com base em reflectancia. O RMSEP associado ao modelo baseado em absorbância foi de 0,24 (Pasquini & Bueno, op. cit), enquanto o RMSEP do modelo gerado nessa pesquisa foi de 0,59. Na medida em que os espectros foram re-amostrados para resolução espectral do sensor ASTER, observou-se uma degradação dos modelos e conseqüente alta dos erros preditivos, que variaram em torno 3,7.

O potencial do sensor ASTER/Terra para caracterização remota qualitativa dos óleos é previsivelmente inferior ao de sensores com maior número de bandas, tais como ProspecTIR ([www.spectir.com](http://www.spectir.com)), AVIRIS (<http://aviris.jpl.nasa.gov>), Hymap ([www.hyvista.com/](http://www.hyvista.com/)) ou SEBASS (Kirkland *et al* 2001). Assim, a caracterização remota dos óleos pode ser aprimorada com o uso de sensores com maior número de bandas do visível ao infravermelho de ondas curtas. De modo similar, os modelos podem se tornar mais robustos e mais abrangentes na medida em que maior número e diversidade varietal de amostras de óleo e medidas sejam utilizadas.

O °API dos óleos produzidos pelos campos de Marlim (Bacia de Campos) e Baía de Campeche (Golfo do México) variam, respectivamente, entre 17 e 21 (Mello *et al.* 1994) e entre 12 e 22, com predominância de produção entre 12 e 16,5 (PEMEX 2008). Os valores médios de °API previstos para as exsudações em Marlim e Baía de Campeche foram, respectivamente, de 19,6 (com desvio padrão de  $\pm 1,36$ ) e de 15,9 (com desvio padrão médio de  $\pm 2,9$ ) (**Tab. 3**). Esses dados mostram que há uma significativa concordância entre os graus API reais e previstos pelo modelo baseado em dados espectrais tanto para o campo de Marlim, quanto para aquele da Baía de Campeche. Dessa forma, é plausível supor que o modelo aqui desenvolvido é robusto o suficiente para ser aplicado na predição do grau API de óleos exsudados naturalmente (ou vazados artificialmente), e que possam ser imageados na superfície dos oceanos acima dessas bacias.

Considerando os valores apontados acima, percebe-se que a habilidade de predição do °API com base em espectros de óleo sobre água, re-amostrados para resolução do sensor ASTER e normalizados pela remoção do contínuo, é bastante surpreendente em função da baixa resolução espectral da amostragem, com somente nove bandas espectrais.

**Tabela 3.** Valores do grau API dos campos comparados com valores de grau API preditos.

	Grau API do Óleo Produzido na Área	Grau API $\pm$ std predito Remotamente
Marlim/Bacia de Campos - Brasil	17 a 24	19,6 +/- 1,37
Baía de Campeche (Golfo do México)	12 a 16,5	15,9 +/- 2,9

O maior desvio padrão observado para a exsudação registrada na Baía de Campeche pode ser explicado pelas dimensões da mancha sobre a água e, possivelmente, espessura, uma vez que a capacidade de detecção das feições espectrais de HCs é relacionada à espessura dos filmes de óleo sobre a água. Enquanto a mancha na bacia de Campos atinge aproximados 40 km de extensão, a mancha na Campeche Bay restringe-se a menos de 10 km.

## 7. Conclusões

Para ambas as áreas de estudo, a classificação espectro-espacial por redes neurais não supervisionadas mapeou adequadamente filmes de óleo de acordo com a espessura. Este tipo de análise mostrou grande potencial para monitoramento de extensas áreas, eventualmente distantes de margens costeiras continentais, e para quais há restrito conhecimento prévio.

Espectros característicos das exsudações foram extraídos de pixels das cenas ASTER. Esses espectros foram contrapostos a modelos preditivos de grau API gerados com base em uma biblioteca espectral de óleos medidos em laboratório, com  $^{\circ}$ API variando de 13 a 47. Com base nesse modelo, foi possível estimar remotamente valores de 19,6 +/- 1,37  $^{\circ}$ API para exsudação na Bacia de Campos e 15,9 +/- 2,9  $^{\circ}$ API na Baía de Campeche. Esses resultados indicam o potencial do método proposto e dos dados ASTER para inferências remotas de propriedades físico-químicas de HCs, uma vez que o  $^{\circ}$ API nas áreas de Campos e Campeche realisticamente variam entre 17-24 e 12-16,5, respectivamente.

Os dados, métodos e acervo de conhecimento produzido nessa pesquisa podem ser testados de forma operacional na exploração de petróleo *offshore* e, na mesma medida, adaptado para o monitoramento ambiental de vazamentos de óleo.

## 8. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Jarbas J.R. Rohwedder pelo auxílio com a quimiometria. CRSF agradece ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

## 9. Referências Bibliográficas

- Abrams, M., & Hook, S. (2002). *ASTER User Handbook*. Version 2. Jet Propulsion Laboratory, 135 p. Available at [www.science.aster.ersdac.or.jp/](http://www.science.aster.ersdac.or.jp/). Accessed in Jan/2010.
- Alcocer, A. E. (2009). El Potencial petrolero del Mexico. PEMEX Exploracion & Produccion. Available at [http://132.248.54.158/profesorNuevo/Org\\_nom\\_dif.pdf/19oct%20lunes/3 JOSE ANTONIO ESCALERA ALCOCER/SICT27.pdf](http://132.248.54.158/profesorNuevo/Org_nom_dif.pdf/19oct%20lunes/3%20JOSE%20ANTONIO%20ESCALERA%20ALCOCER/SICT27.pdf). Accessed in Oct/2010.
- Aquino-López, J. A. (2004). Sureste Basin, México and Associated Sub-basins: An Update and Future Potential. *AAPG International Conference: October 24-27, 2004; Cancun, México*.
- ASD (Analytical Spectral Devices). (2010). *Technical Guide*. 3<sup>rd</sup> Ed. Ed David C, Hatchell, EUA, 136p.
- Aske, N., Kallevik, H., Sjöblom J. (2001). 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.
- Barret, R. M. (1996). ***Deepwater Field Development Options For The Campeche Bay. Intl. Petroleum Conference & Exhibition of México, Villahermosa, México, 5-7 March 1996.***
- Beebe, K. R., & Kowalski, B.R. (1987). An introduction to Multivariate Calibration and Analysis, *Anal Chem.*, 59 (17), 1007A-1017A.
- Clarke, R. H. & Cleverly, R. W. (1991). Petroleum seepage and post accumulation migration. In: W. A. England e A. J. Fleet, (Eds.) *Petroleum Migration*. (pp. 265-271). Geol. Soc. Sp. Publ., Geological Society of London, 59,
- Clayton, C. J., Lines, M. D. and Hay S. J. (1991). Leakage and seepage, an explorer's guide: BP internal report, now available from Robertson Research International, 65 p.
- Cloutis, E. A. (1989). Spectra Reflectance Properties of Hydrocarbons: Remote Sensing Implications. *Science*, 245, 165-168.
- Dias, J. L, Scarton, J. L, Esteves, F. R., Carminatti, M., Guardado, L. R. (1990). Aspectos da Evolução Tectono-Sedimentar e a Ocorrência de Hidrocarbonetos na Bacia de Campos. In G.P.R Gabaglia and E.J. Milani (Eds). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares* (pp. 333-360). Petrobras.
- Fingas, F. M., & Brown, C. E. (2007). Oil Spill Remote Sensing: A Forensic Approach. In Z. Wang & S. Stout (Eds.). *Oil Spill Environment Forensics*. (pp.419-447), Academic Press / Elsevier.
- GEBCO NASA (2002). National Aeronautics and Space Administration (NASA). NASA Earth Observation - Global Bathymetry. Available at <http://neo.sci.gsfc.nasa.gov/Search.html?group=28>.
- Geladi, P., & Kowalski, B. R. (1986). Partial Least-Square Regression: A Tutorial, *Anal. Chim. Acta*, 185, 1-17.
- Guardado, L. R., Spadini, A. R, Brandão, J. S. L., Mello, M. R. (2000). Petroleum system of the Campos Basin, In. M.R. Mello & B.J. Katz (Eds.) *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir*, 73, 317-324.
- Guzmán-Vega, M. A., Mello, M. R., Leon, V., and Holguin, N. (1995). Tithonian oils from the Sureste basin, Mexico: The facies variability of their source rocks. In: Grimaldi, J.O. and Dorronsoro, C. (Eds). *Organic Geochemistry: developments and human history*. (pp. 229-231). Selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry, 1995. Donostia-San Sebastian, Spain.
- Hidajat, K., & Chong, S.M. (2000). Quality Characterisation of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. *J. Near Infrared Spectrosc*, 8, 53-59.

- Imspec. (2001). *ACORN User's Guide*. Analytical Imaging and Geophysics. Boulder, CO, USA, 64 pp.
- Iwasaki, A., Fujisada, H., Akao, H., Shindou, O., Akagi, S. (2001). Enhancement of spectral separation performance for ASTER/SWIR. *Proceedings of SPIE*, The International Society for Optical Engineering, 4486, 42-50.
- Katz, B. J., Meneses-Rocha, J. J., & Hernandez-Romano, U. (2007). A review and technical summary of the AAPG/Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros Hedberg Research Conference on heavy oil: Origin, prediction, and production in deep Waters. *AAPG Bulletin*, 91(10), 1437–1447.
- Kallevik, H., Kvalheim, O. M. and Sjöblom J. (2000a). Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 494–504.
- Kallevik, H., Hansen, S. B., Sjöblom, S., Kvalheim, O.M., Martin, O., Sjöblom, J. (2000b). Crude Oil Emulsion Characterized by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Techniques. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 21 (3), 245-262.
- Kirkland, L. E., Herr, K. C., Salisbury, J.W. (2001). Thermal Infrared Spectral Band Detection Limits for Unidentified Surface Materials *Applied Optics*, 40, 4852-4862.
- Lammoglia T., & Souza Filho, C. R. (2009). Caracterização espectral de petróleo de bacias produtoras brasileiras. Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Natal, Brasil, 25-30 abril 2009, INPE, p. 3235-3242.
- LAQQA (Laboratório de Quimiometria em Química Analítica) (2010). Available at [www.laqqa.igq.unicamp.br](http://www.laqqa.igq.unicamp.br). Accessed in Feb/2010.
- Looney, C. G., & Yu, H. (2000). Special Software Development for Neural Network and Fuzzy Clustering Analysis in Geological Information Systems. *Geological Survey of Canada*, 34 pp. Available at <http://www.ige.unicamp.br/sdm/ArcSDM31/documentation/dataplore.pdf>
- Looney, C.G., 2002 Interactive Clustering and Merging with a New Fuzzy Expected Value. *Pattern Recognition*. 35, 2413-2423.
- Mello, M. R., Koutsoukos, E. A. M., Mohriak, W. U. and Bacoccoli G. (1994). Selected petroleum systems in Brazil, in L. B. Magoon and W.G.Dow (Eds). *The petroleum system - From source to trap*, (pp. 499–512). AAPG Memoir 60,
- Milani, E. J., & Araújo, L. M. (2003). Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. In L.A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti and J.H. Gonçalves (Eds.) *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil* (pp. 541-576), CPRM, Brasília, BR.
- Miranda, F. P., Marmol, A. M. Q., Pedroso, E. C., Beisl, C. H., Welgan, P., Morales, L. M. (2004). Analysis of RADARSAT-1 data for offshore monitoring activities in the Cantarell Complex, Gulf of Mexico, using the unsupervised semivariogram textural classifier (USTC). *Can. J. Remote Sensing*, 30 (3), 424–436.
- Mitra, S., Figueroa, G. C., Garcia, I. H., Alvarado, A. M. (2005). Three Dimensional Structural Model of the Cantarell and Sihil Structures, Campeche Bay, Mexico. *AAPG Bulletin*, 89(1), 1-26.
- Pasquini, C., & Bueno, A. F. (2007). Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 86, 1927–1934.
- PEMEX: Petroleos Mexicanos (2008). <http://www.pemex.com/index.cfm> and <http://www.pemex.com/files/dcf/rh2008/Capitulo52008.pdf>
- PEMEX: Petroleos Mexicanos (2009). Las reservas de Hidrocarburos de Mexico. <http://www.pemex.com.mx>, <http://www.ri.pemex.com/files/content/Libro%202009.pdf>
- Romero, M. R., Ruiz, J. M., Medrano, M. L. M., Duran, G. J., Rojas, R. R., Gutierrez, M. I., and Baltazar C.O. (2000). Revitalized Tithonian-Cretaceous petroleum system (!), offshore Campeche, México. *AAPG Bulletin*, 84(10), 1690.
- Scharder, B. (2009). Light-Heavy Crude Oil Outlook: Implications for Coker Margins. Baker & O'Brien Incorporated. <http://www.bakerobrien.com/documents/Argus%20US%20Canada%20Asphalt%202009%20Baker%20OBrien%2020090401%20final%20version.pdf>

Scholz-Böttcher, B. M., Ahlf, S., Vázquez-Gutiérrez, F., Rullkötter J. (2009) Natural vs. anthropogenic sources of hydrocarbons as revealed through biomarker analysis: A case study in the southern Gulf of Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 61(1): 47-56.

Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). Infrared Spectroscopy In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, In R. M. Silverstein & F. X. Webster (pp.70-105), New York, Ed. Wiley.

The Unscrambler®. Manuals available at [www.camo.com](http://www.camo.com). Accessed in April/2010.

Van der Meer, F. (2004). Analysis of spectral absorption features in hyperspectral imagery. *Int. J. Earth Observ*, 5(1), 55-8.

Williams, A., & G. Lawrence. (2002). The role of satellite seep detection in exploring the South Atlantic's ultradeep water, In Surface exploration case histories: Applications of geochemistry, magnetics, and remote sensing, D. Schumacher and L. A. LeSchack, (Eds.), AAPG Studies in Geology No. 48 and SEG Geophysical References Series No. 11, p. 327–344.

Winkelmann, K. H. (2005). *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*. PhD Dissertation. University of Cottbus – Germany, 236 p.

Winter, W. R., Jahnert, R. J. and França, A. B. (2007). Bacia de Campos. In Milani J.E. (Ed.) *Boletim de Geociências da Petrobras* (v. 15, pp. 511-529). Petrobras.

# CAPÍTULO 6

# Uso integrado de dados de Reflectância, Emissividade & Geometria de imageamento do sensor ASTER para segmentação e avaliação da expressão superficial de manchas de Hidrocarbonetos *Offshore*

## Abstract

Remote sensing is a modern and an impactful tool to foster new oil discoveries and to monitor ocean pollution caused by oil spills, especially through satellite imagery acquired over isolated deep-sea waters. In November/2004, a significantly large (> 60km in length), dark patch of oil was registered over the ocean along the coast of Rio de Janeiro (Brazil) by the ASTER (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer) sensor. This feature was interpreted as an oil seepage that stemmed from the Campos Basin reservoirs placed hundreds of meters below the sea floor. The characterization of such feature is approached in this work considering that: (i) the spectral signatures of oil films on water and sea water differ consistently through visible to thermal infrared wavelengths; (ii) oil seepage expressions are intrinsically related to oil thickness, weathering and emulsification conditions; (iii) both environmental dynamics and imaging geometry (sun's position vs sensor's viewing direction) influence the appearance of oil films on water; (iv) biogenic oils, generated by contemporary biological process in the oceans, are marked by spectrally unique chlorophyll-rich tracts, which are absent in petrogenic oils. In order to predict whether the investigated oil patches would appear either lighter or darker on remote sensing imagery, an imaging geometry model, specially-tailored for ASTER's stereoscopic (near infrared) bands, was developed considering oil characteristics and oceanic wind conditions simultaneously. Once oil films were detected as lighter and darker tones in bands 3N and 3B, respectively, oil-rich tracts were segmented in the ASTER imagery. Within the mapped features, emissivity, brightness and kinetic temperature values over sectors with thicker oil films proved lower than the surroundings areas lacking in oil. Spectral Angle Mapper (SAM), Mixture Tuned Matched Filtering (MTMF) and Linear Spectral Unmixing (LSU) techniques were employed independently to characterize the seepage qualitatively. VNIR-SWIR-TIR laboratory spectra and spectra retrieved from ASTER scene pixels were used as endmembers for the Spectral Mixture Analysis and ASTER image classification. The LSU uniquely allowed the segregation of portions with thicker and thinner oil films, as well as the detection of weathering changes within the seepage. This work demonstrated the potential of ASTER data and spectral processing techniques for detection and characterization of offshore seepages and leakages.

**Key Words:** petroleum, ASTER, spectral analysis

1. Introdução.....	158
1.1. Síntese sobre Exsudações de Hidrocarbonetos e sua Resposta Espectral (VIS-NIR-SWIR-TIR)	159
2. Área de Estudo - Bacia de Campos (RJ) .....	162
3. Materiais .....	164
3.1. Espectros de reflectância de água do mar e de hidrocarbonetos líquidos (VNIR-SWIR-TIR) .....	164
3.2. Cena ASTER.....	165
3.3. Condições Ambientais .....	166
4. Métodos & Processamento .....	166
4.1. Correção das Cenas ASTER .....	166
4.2. Manchas Oceânicas Escuras: Origem Biogênica ou Petrogênica? .....	171
4.3. Avaliação da Aparência da Mancha de Óleo em Função da Geometria de Aquisição dos Dados	172
4.4. Spectral Mixture Analysis (SMA) para Classificação Espectral de Dados ASTER .....	177
5. Resultados.....	181
5.1. Exclusão da Origem Biológica para a Feição Oceânica Escura Observada.....	181
5.2. Avaliação da Aparência da Mancha de Óleo em Função da Geometria de Aquisição dos Dados	182
5.3. Avaliação dos dados TIR após pré-processamento .....	184
5.4. Resultados da Classificação Digital dos Dados ASTER por Spectral Mixture Analysis.....	187
6. Discussões .....	188
7. Conclusões.....	191
8. Referências Bibliográficas .....	192

## 1. Introdução

A indústria do petróleo tem foco atual voltado para o aumento da capacidade de recuperação das reservas, bem como para novas descobertas em áreas de fronteira. Uma das ferramentas modernas de grande impacto para novas descobertas é o sensoriamento remoto, principalmente no que tangencia o uso de imagens orbitais para detectar exsudações de hidrocarbonetos. Em paralelo, a demanda crescente para monitoramento ambiental em tempo real requer utilização de técnicas avançadas de sensoriamento remoto.

Exsudações são “expressões superficiais do escape de hidrocarbonetos, provenientes de uma fonte em sub-superfície, através de um caminho permeável que possibilite sua fluência em função da flutuabilidade” (Clarke & Cleverly 1991). As exsudações podem ocorrer em áreas continentais e marinhas, e funcionam como evidências da presença de geração e migração de óleo e/ou gás em sub-superfície. Dentre as fontes de hidrocarbonetos em ambientes marinhos no mundo, as exsudações naturais são responsáveis por 47% do óleo no mar.

As imagens orbitais, que possibilitam visão sinóptica de extensas áreas, facilitam a detecção e monitoramento das exsudações marinhas. Atualmente, considerável sucesso vem sendo obtido com uso de dados de radares ou fluorosensores, principalmente quando integrados com outros tipos de dados de sensoriamento remoto. Todavia, não há um sistema único, eficiente e acessível de mapeamento remoto e caracterização das exsudações *offshore* com imagens orbitais. Que se pesem todos os esforços até hoje realizados para detecção de exsudações *offshore*, nenhuma abordagem fez uso integrado de feições espectrais dos hidrocarbonetos considerando simultaneamente comprimentos de onda do visível (VIS), infravermelho próximo (NIR), infravermelho de ondas curtas (SWIR) e infravermelho termal (TIR), bem como das propriedades óticas do óleo, sensíveis aos sensores orbitais multiespectrais.

Com o advento do sensor multiespectral *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer* (ASTER), pela primeira vez na história do sensoriamento remoto orbital, foi possível o acesso a dados multiespectrais também no TIR, com razoável resolução espacial (90m) e cobertura global.

Nesse trabalho, objetiva-se o processamento digital de cenas ASTER para caracterização de uma mancha de hidrocarbonetos exposta no oceano Atlântico, próximo a costa do Rio de Janeiro, considerando dados dos intervalos do VIS-NIR-SWIR-TIR.

### **1.1. Síntese sobre Exsudações de Hidrocarbonetos e sua Resposta Espectral (VIS-NIR-SWIR-TIR)**

As exsudações ou vazamentos de hidrocarbonetos que ocorrem no mar flutuam apenas quando a densidade do óleo é menor que a da água. Assim, óleos com grau API menor que 10 tendem a permanecer sob a água, no caso de exsudações, ou tendem a afundar, no caso de vazamentos. Os óleos que bóiam ( $API > 10$ ) podem se espalhar, frações leves podem evaporar, se dispersar, emulsificar, passar por oxidação fotoquímica e biodegradação, a depender dos fatores ambientais (i.e. agitação da água) e do tipo de óleo. Esses processos interferem diretamente na resposta espectral do tipo de óleo exsudado, muitas vezes camuflando suas propriedades físico-químicas e feições espectrais (Beukelaer 2003, CEDRE 2004, Goodman 2004, Lammoglia & Souza Filho 2009).

A possibilidade de detecção e monitoramento de exsudações é condicionada a diversos fatores, tais como as características do sensor (ângulo de incidência, resolução espacial e espectral, largura da banda, etc) e de irradiação solar (ângulo zenital solar e azimute solar) durante o monitoramento. Em paralelo, tipo e composição do óleo derramado, condições meteorológicas e ambientais, agitação do oceano, frequência de ondas, biodegradação e emulsão do óleo com água, além da duração da exsudação na água, influenciam a expressão superficial da mesma. Uma maneira de contornar as dificuldades de caracterização de exsudações *offshore* é focar na resposta espectral de hidrocarbonetos.

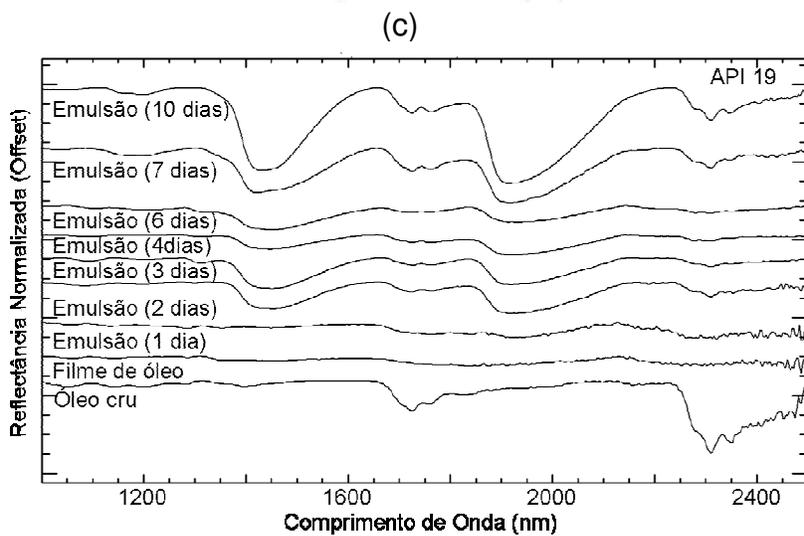
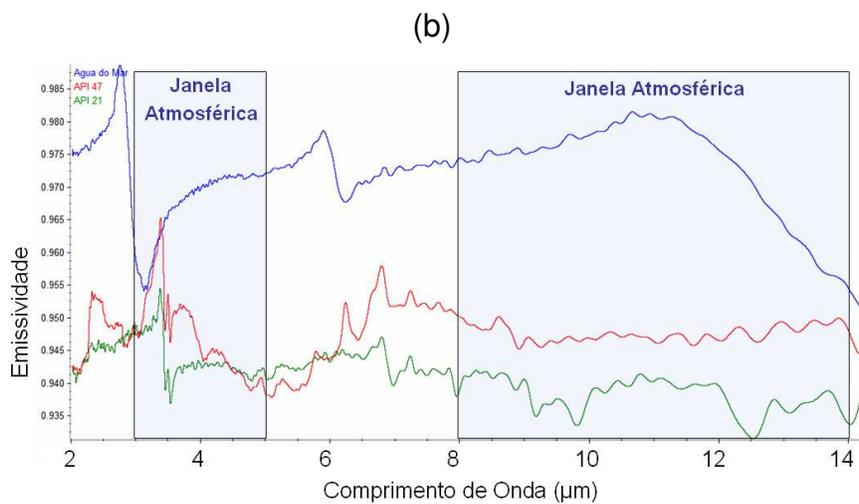
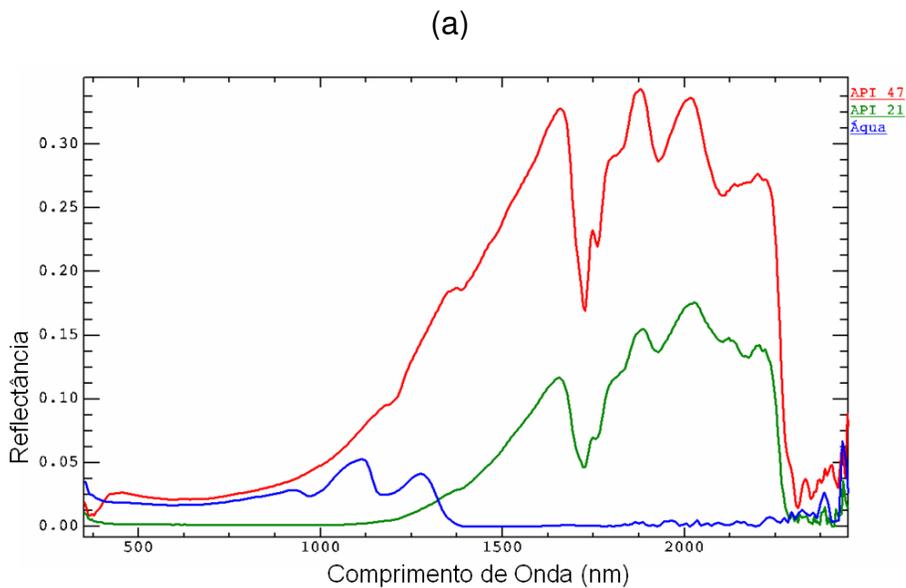
No espectro do visível (VIS - entre 400 e 700 nm), o óleo tem maior reflectância que a água, mas apresenta tendências de absorção limitadas e não específicas (Lehr & Simecek-Beatty 2002), servindo apenas para documentação de manchas sobre o oceano. As feições diagnósticas no NIR-SWIR (700-2500nm) devem-se principalmente às ligações Carbono-Hidrogênio (C-H, C-H<sub>2</sub> e C-H<sub>3</sub>), grupos hidroxila (O-H), ligações duplas e triplas de asfaltenos e aromáticos, grupos carboxila (C=O), éteres (C-O-C),

grupos amino (N-H) e outros grupos orgânicos. No entanto, o processo de intemperismo/emulsão pode alterar as características de reflectância do óleo (**Fig. 1a**). A partir das medidas feitas em laboratório sabe-se que as feições espectrais características do óleo começam a ser registradas a partir de espessuras de filme de óleo da ordem de 20  $\mu\text{m}$ . Este valor se altera conforme a viscosidade do óleo, pois óleos mais viscosos mostram feições espectrais em espessuras menores que os menos viscosos. Sabe-se também que é possível identificar principais feições de absorção do óleo quando o mesmo está emulsificado com a água (**Fig. 1b**) (Lammoglia & Souza Filho 2009).

No intervalo do termal (**Fig. 1c**), especificamente na janela atmosférica (8-14  $\mu\text{m}$ ), observa-se essencialmente a variação do patamar de emissividade entre a água do mar e os óleos, uma vez que os óleos têm menor emissividade que a água. Apenas alguns mínimos de emissividade relacionados à presença de asfaltenos e aromáticos são observados entre 12 e 14  $\mu\text{m}$  (Salisbury *et al.* 1993, Winkelmann 2005, Lammoglia & Souza Filho 2009).

A literatura indica que a sensibilidade dos sensores termais para hidrocarbonetos é em torno de 10  $\mu\text{m}$  (Trieschmann *et al.* 2001) ou entre 10 e 70  $\mu\text{m}$  (Fingas & Brown 2007) de espessura. A partir de medidas de laboratório, Lammoglia & Souza Filho (2009) observaram, no entanto, que para o intervalo de 8 a 14  $\mu\text{m}$ , a emissividade da água é sempre maior que a da água com filme de óleo, independente da espessura do filme. Ademais, mesmo espessuras bastante finas (i.e. <15  $\mu\text{m}$ ) mostram feições espectrais diagnósticas de hidrocarbonetos (i.e. 3,3 e 3,5  $\mu\text{m}$  e próximo de 6,8  $\mu\text{m}$ ). Já as feições entre 4 e 6  $\mu\text{m}$  são camufladas quando o óleo está sobre a água.

O óleo, em relação à água, apresenta menor condutividade, maior absorção e maior capacidade calorífica. Os óleos possuem baixa inércia termal e, dado a sua coloração normalmente escura, os mesmos exibem menor albedo que a água. Conseqüentemente, nota-se maior variação da temperatura entre o dia e a noite para os óleos do que para a água (Sabins 1996, Grierson 1998, Cai *et al.* 2007). LeGuen *et al.* (1987) relatou que um filme de óleo pode aparecer em temperatura diferente da água oceânica limpa. No entanto, Tseng & Chiu (1994) e Grierson (1998) acreditam que grandes variações de temperatura entre a água do mar e filmes de óleo de espessura



**Fig. 1.** Curvas espectrais de (a) reflectância (400-2500 nm) e (b) emissividade (2-14  $\mu\text{m}$ ) medidas em laboratório para duas amostras de petróleo: API 47 (vermelha) e API 21 (verde), bem como da água do mar (azul). Para a janela atmosférica (8-14  $\mu\text{m}$ ) a resposta espectral dos óleos é praticamente plana, com exceção de bandas de asfaltenos ou aromáticos, tal como observadas para o caso do óleo API 21. (c) Resposta espectral de reflectância de amostras de emulsão óleo-água ao longo do tempo e condições de emulsão. Notar que as principais feições do óleo permanecem, bem como são ressaltadas feições de absorção de OH (1,4 e 1,9  $\mu\text{m}$ ).

da ordem de  $\mu\text{m}/\text{mm}$  não são mantidas por muito tempo, uma vez que o óleo é bom condutor. Na literatura são encontrados valores de emissividade próximos de 0,972 e 0,993 para filme de óleos sobre água e água, respectivamente (Buettner & Kern 1965). Assumindo-se que os dois corpos estejam na mesma temperatura, observar-se-á menor emissividade para o óleo. Neste contexto, Grierson (1998) mostrou inclusive que, à noite, quando a diferença de temperatura entre o filme de óleo e a água se iguala, a detecção de filmes de diferentes tipos óleo é possível no intervalo espectral entre 8-12  $\mu\text{m}$ , em função das diferenças de emissividade desses alvos. Tseng & Chiu (1994) relataram, a partir de observações de campo e imagens AVHRR/NOAA (*Advanced Very High Resolution Radiometer*), que uma superfície com óleo de espessura maior que 500  $\mu\text{m}$  apresenta temperatura de 2-4 °C superior à temperatura aparente da água. Essa variação deve-se a maior absorção radiação eletromagnética do óleo em relação à água, a despeito da menor emissividade do óleo em relação à água. Tseng & Chiu (op. Cit.) detectaram ainda que áreas contendo óleo com a espessura entre 100 e 300  $\mu\text{m}$  apresentam temperatura entre 1-3 °C inferior à temperatura ambiente. Segundo Fingas e Brown (2007), a espessura em que o óleo aparece frio fica entre 50 e 150  $\mu\text{m}$  e não entre 100 e 300  $\mu\text{m}$ . Essa aparência “fria” do óleo não é completamente entendida, mas uma explicação plausível é a interferência destrutiva da radiação termal emitida pela água sob o óleo e que reduz a quantidade de radiação emitida pelo filme de óleo sobre água (Fingas & Brown 2007). Como a temperatura cinética do filme de óleo sobre a água varia em função da espessura, os dados remotos no TIR têm sido utilizados para determinar a espessura relativa do óleo na água (Lehr & Simecek-Beatty 2002, Panova 2005).

## **2. Área de Estudo - Bacia de Campos (RJ)**

A Bacia de Campos compreende a maior província petrolífera em operação no Brasil. Localiza-se na plataforma continental e talude da margem continental do sudeste brasileiro, entre a costa norte do RJ e ES, cobrindo cerca de 100.000  $\text{km}^2$ , dos quais apenas 500  $\text{km}^2$  em área emersa. Sua evolução tectônica engloba fase rift e drift com origem relacionada ao rompimento da Gondwana iniciado ao redor de 200Ma. O

conjunto de rochas encontradas na Bacia pode ser agrupado em três seqüências tectono-sedimentares denominadas de: (i) *seqüência continental*, relacionada à tectônica rifte; (ii) *seqüência de transição*, durante a qual houve deposição de evaporitos e relativa quiescência tectônica e; (iii) *megasseqüência marinha*, quando da deposição marinha franca, afetada por tectônica gravitacional e halocinese (Guardado *et al.* 2000, Winter *et al.* 2007).

As fácies que constituem o reservatório compreendem arenitos muito finos a médios interpretados como sendo depósitos originados pela ação de correntes de contorno em águas profundas que retrabalham os espessos corpos turbidíticos. Os folhelhos calcíferos da Fm. Lagoa Feia, depositados durante o Neo-cretáceo, são as principais rochas geradoras deste sistema petrolífero (Mello *et al.* 1994, Guardado *et al.* 2000, Milani & Araújo 2003). Os reservatórios mais significativos, em se tratando de volume, são os turbiditos arenosos da Formação Carapebus, do Neo-cretáceo e Terciário. Outros reservatórios são reportados nos basaltos fraturados da Fm. Cabiúnas, nas coquinas da Fm. Lagoa Feia e nos carbonatos porosos da Fm. Macaé (Dias *et al.* 1990). A rocha fonte localiza-se a 2km abaixo do reservatório, de tal modo, que para alcançá-lo, o óleo migrou através de zonas falhadas de arenitos Oligocenos (Mello *et al.* 1994). Ademais, os evaporitos tiveram importante participação na conformidade da morfologia e no dinamismo da migração e trapeamento de HCs.

Exsudação são comumente observados nessa bacia e a sua existência local William & Lawrence (2002) está ligada a: (i) presença de rochas ricas em HCs; (ii) ocorrência de altas taxas de sedimentação e, por conseguinte, sobrepressão; (iii) presença de estruturas salinas com falhamento raso, (iv) existência de eventuais reservatórios com óleos de grau API mais elevado. Ademais, nos sistemas dominados por falhamento tectônico, trapas tendem a apresentar exsudações ao longo do tempo geológico.

Em Novembro de 2004, uma extensa mancha de óleo no mar, resultado de um seepage oceanico, foi registrada na Bacia de Campos pelo sensor/satélite ASTER/Terra. Os focos das exsudações, quando plotadas sobre um mapa de reservatórios da bacia (**Fig. 1**), situam-se sobre o mega campo de Marlim Sul, o qual contém petróleo de densidade entre 17 e 24 °API (Mello *et al.* 1994).

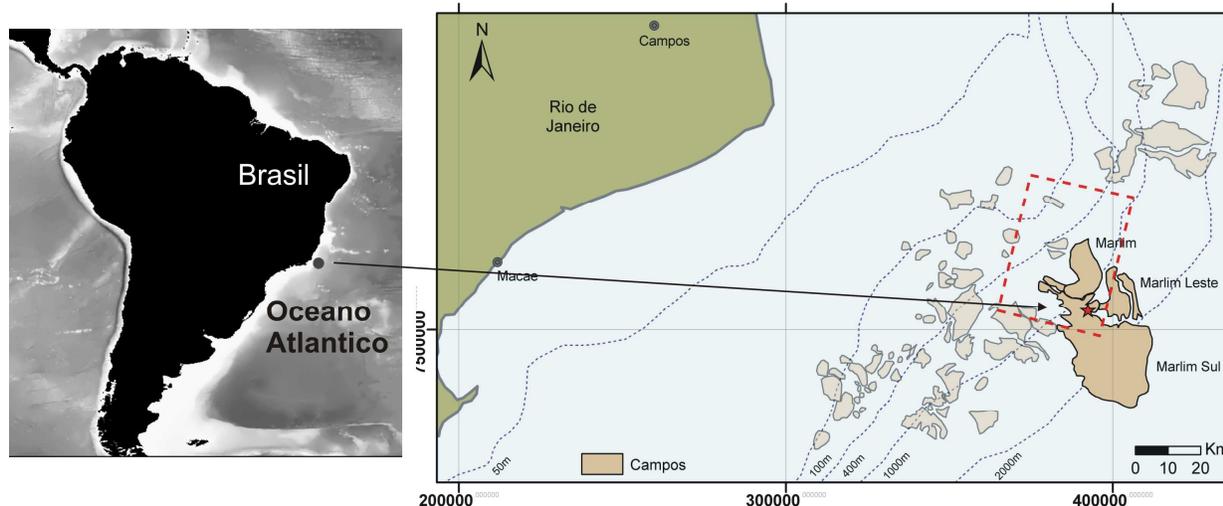
A principal feição oceanográfica na região é a Corrente do Brasil (CB), com fluxo preferencial orientado de NE para SW durante a maior parte do ano. A presença de meandros e vórtices de mesoescala pode induzir grandes variações neste fluxo predominante (Stech *et al.* 1996, Lima & Scofanno 1999). A porção principal da plataforma continental da bacia é dominada pelas águas costeiras com salinidade entre 33 e 33,7 (*Practical Salinity Scale*) e temperatura entre 21 e 24°C (Kampel *et al.* 1997). Na quebra da plataforma e talude, as massas d'água superficiais são denominadas de Águas Tropicais, com salinidade maior que 36 e temperatura maior que 20°C (Stech *et al.* 1996).

Pesquisas pretéritas (i.e. Williams & Lawrence 2002) já detectaram a presença de exsudações na Bacia de Campos. A área de estudo aqui selecionada, principalmente no que se relaciona a um evento de exsudação ocorrido em novembro de 2004, foi anteriormente explorada em diversos trabalhos (e.g. Lorenzetti *et al.* 2006, Bentz *et al.* 2007) no projeto FITOSAT (PETROBRAS & INPE). Nesses trabalhos, os autores utilizaram dados de radar, LIDAR e fluorescência, além de visualização do óleo por bandas específicas do sensor ASTER/TERRA, MODIS e WFI e CCD do CBERS-2. Esses autores destacaram a presença, concomitante à exsudação, de um vórtice da corrente do Brasil com água de temperaturas mais baixas que o entorno.

### **3. Materiais**

#### **3.1. Espectros de reflectância de água do mar e de hidrocarbonetos líquidos (VNIR-SWIR-TIR)**

Para este trabalho, foram utilizadas curvas de resposta espectral de experimentos realizado por Lammoglia & Souza Filho 2009. As mesmas estão ilustradas nas Figuras 1 e 8. Sabendo-se que o óleo e a água possuem propriedades físico-químicas e respostas espectrais diferentes para o VNIR-SWIR e TIR, esses espectros foram utilizados como base para interpretação e processamento digital da cena ASTER.



**Fig. 2.** Localização da área de estudo: Bacia de Campos. Baseado em GEBCO NASA (2002) e Milani & Araújo (2003).

### 3.2. Cena ASTER

O sensor ASTER apresenta três subsistemas de imageamento independentes que cobrem a porção do VIS-NIR do espectro eletromagnético com três bandas e resolução espacial de 15m; a porção do SWIR com seis bandas e resolução espacial de 60 m; e a região TIR com cinco bandas e resolução espacial de 90 m. Ademais, banda 3 (comprimento de onda entre 0,78 – 0,86  $\mu\text{m}$ ) é registrada duas vezes: uma (3N) com inclinação idêntica às demais bandas; outra (3B), também conhecida como retro-visada (*back-view*), registrada poucos segundos depois e com inclinação de  $-27,6^\circ$ . Visto que se tratam de imagens estereoscópicas, podem ser utilizadas para a geração de modelos digitais de elevação.

Cada cena ASTER cobre uma área de aproximadamente 60 x 60 km. Os dados ASTER aqui investigados foram coletados pelo sensor em 23 de novembro de 2004, às 12:55h GMT (*Greenwich Mean Time*) ou 9:55h local. Os dados do VNIR, SWIR e TIR foram adquiridos, respectivamente, com ângulos de inclinação lateral em relação à órbita de  $0,019^\circ$ ,  $-0,03^\circ$  e  $0,005^\circ$ .

Os dados ASTER foram requisitados à NASA em nível de processamento 1B, bem como AST\_04 (temperatura de brilho), AST\_05 (emissividade) e AST\_08 (temperatura cinética) (mais detalhes em Abrams & Hook 2002).

### 3.3. Condições Ambientais

O sensor SeaWinds a bordo do satélite QuikSCAT é um tipo de radar especializado para medidas da velocidade do vento e direção em qualquer situação climática ou de presença de nuvens na superfície do oceano. Esse radar tem resolução de 25 km para os vetores de vento e oferece dados de velocidade com acurácia de 2 m/s e direção com acurácia de 20° (QuickSCAT 2007).

Dados gerados por esse radar mostram que, na data de aquisição da imagem ASTER/TERRA (23/nov/2004), a velocidade dos ventos estava em torno de 10 nós (5,14 m/s). Ou seja, dentro do intervalo para o qual a detecção remota dos filmes de óleo sobre a água do mar no intervalo do VNIR-SWIR deve estar associada ao efeito de *sun glitter*, segundo Berry (2006). A direção estimada para os ventos nessa data, na área de estudo, era de N140° (Fig. 3)

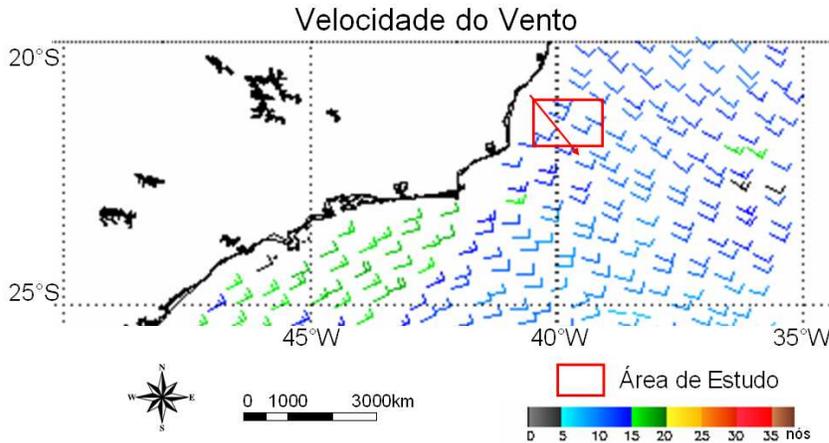
## 4. Métodos & Processamento

O desenvolvimento deste trabalho incluiu as etapas expostas no fluxograma da Fig. 4.

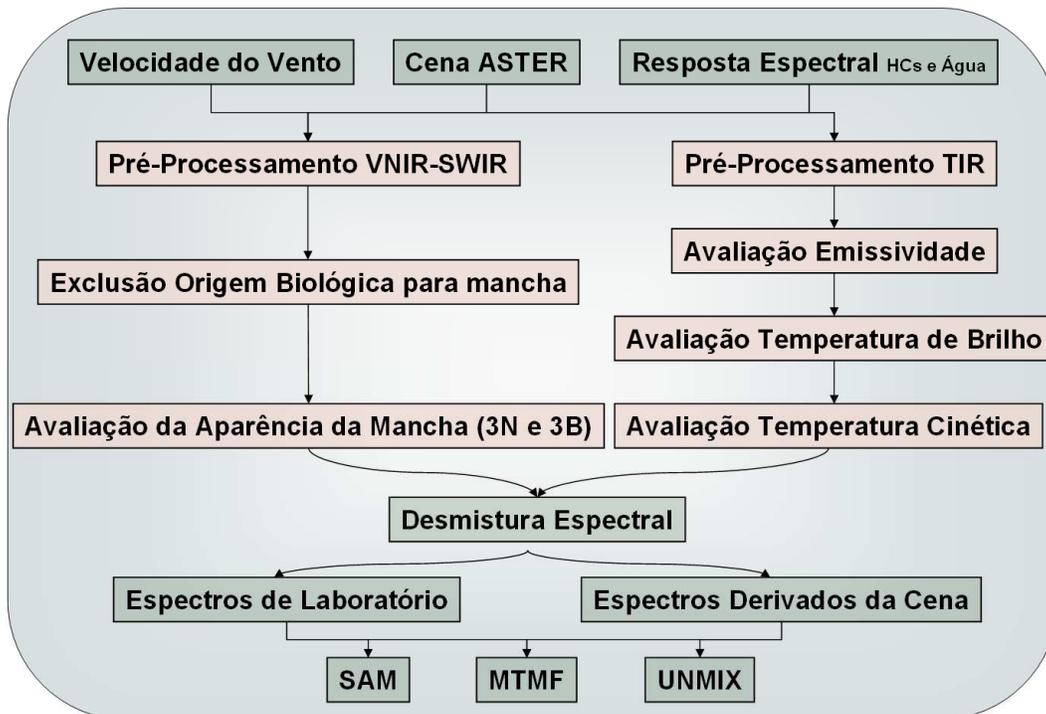
### 4.1. Correção das Cenas ASTER

#### VNIR & SWIR

As bandas do SWIR do sensor ASTER são invariavelmente afetadas pelo efeito de *cross-talk* (Iwasaki *et al.* 2001). Esse problema é causado pelo erro aditivo de radiância devido ao re-direcionamento de radiação incidente, principalmente da banda 4 para as bandas 5 e 9, mas que afeta, de fato, todas as bandas do SWIR. Para minimização desse efeito, foi aplicado, sobre os dados originais nível 1B, o algoritmo de correção do *cross-talk* disponibilizado pelo ERSDAC (2001). As bandas do SWIR foram também re-dimensionadas, quanto a sua resolução espacial, por um fator de 100%, de forma a atingirem a resolução espacial de 15 m das bandas do VIS-NIR.



**Fig. 3.** Velocidade e direção do vento no dia 23 de novembro de 2004 às 20:41h. Notar que na área de estudo a velocidade do vento aproxima-se de 10 nós na direção N150°. Fonte: QuickSCAT NOAA/NESDIS/<http://winds.jpl.nasa.gov/missons/quikscat/>



**Fig. 4.** Etapas metodológicas seguidas no desenvolvimento da pesquisa

A conversão dos dados ASTER em reflectância aparente na superfície, bem como a correção atmosférica da cena, foi feita utilizando-se o software *Atmospheric Correction Now* (ACORN), que envolve um cálculo da transferência radiativa baseada no modelo MODTRAN-4 (Imspec 2001). Para converter os dados para reflectância é necessária a estimativa do vapor d'água e visibilidade atmosférica (aerossóis) no momento da aquisição dos dados. Estes valores foram estimados a partir de dados do sensor

MODIS. A cena ASTER foi assim convertida para valores de reflectância aparente com base num modelo atmosférico tropical, considerando 8 mm de vapor d'água e 70km de visibilidade.

### **TIR**

Uma superfície irradia energia em proporção à sua temperatura e emissividade. Assim, as imagens de radiância no infravermelho termal variam tanto em função da temperatura como da emissividade dos alvos reais. A emissividade é a habilidade que um alvo apresenta de irradiar e absorver energia termal em relação a um corpo negro na mesma temperatura. Para um corpo real, a emissividade é  $\epsilon = L_{s\lambda} / L_{bb\lambda}$ , onde  $L_{s\lambda}$  é a radiância espectral do material e  $L_{bb\lambda}$  é a radiância espectral de um corpo negro. Assim, a emissividade de um alvo qualquer será sempre menor que 1; ou seja, sempre menor que a emissividade de um corpo negro. Temperatura cinética é a energia das partículas da matéria em movimento aleatório. O movimento aleatório causa colisão entre as partículas, o que resulta em mudanças no estado de energia. Conseqüentemente, toda matéria ( $T > 0$  Kelvin) irradia energia no comprimento de onda do termal (2,5 a 25  $\mu\text{m}$ ) durante o dia e a noite. Deve-se considerar que a temperatura não é uma propriedade intrínseca das superfícies, pois varia com o histórico de irradiação solar e condições meteorológicas. A emissividade, no entanto, é uma propriedade intrínseca da superfície e é independente da irradiância solar (Sabins 1996, Hook *et al.* 1999).

A radiância medida no sensor pode ser expressa como:

$$L_{m\lambda} = [\epsilon_{\lambda} L_{bb\lambda}(\lambda, T)\tau + (1 - \epsilon_{\lambda}) L_{dwl\lambda} / \pi]\tau + L_{u\lambda} \text{ W.cm}^{-2}.\text{sr}^{-1} \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

$\epsilon_{\lambda}$  = emissividade do pixel no comprimento de onda  $\lambda$

$\tau$  = transmitância atmosférica

$L_{dwl\lambda}$  = radiância espectral incidente sobre a superfície a partir da atmosfera (*downwelling*)

$L_u$  = radiância espectral de percurso ou radiância da atmosfera e do espalhamento que atingem o sensor (*upwelling*).

$L_{bb\lambda}(\lambda, T)$  = radiância do corpo negro, para um dado comprimento de onda, na temperatura (T) de superfície do alvo (Hook *et al.* 1992, Palluconi *et al.* 1999, Leaver & Thomas 2006).

Já a radiância que deixa a superfície ( $L_{s\lambda}$ ) inclui apenas o termo entre colchetes da **eq. 1**. A radiância espectral de um corpo negro é definida como:

$$L_{bb\lambda} = C_1 / \{ \lambda_j^5 (e^{(C_2 / \lambda_j T_i)} - 1) \} \text{ W.cm}^{-2}.\text{sr}^{-1} \quad (\text{eq. 2})$$

onde

$C_1$  = primeira constante de radiação;  $C_2$  = segunda constante de radiação

$T$  = temperatura absoluta do corpo (Nicodemus 1965, Sabins 1996, Hook *et al.* 1999).

Caso sejam conhecidos  $\tau$  e  $L_u$ , a radiância da superfície pode ser determinada pela seguinte equação:

$$L_{s\lambda} = (L_{m\lambda} - L_{u\lambda}) / \tau \quad \text{W.cm}^{-2}.\text{sr}^{-1} \quad (\text{eq. 3})$$

O processo para determinação destes parâmetros e cálculo da temperatura e emissividade para o sensor ASTER é descrito por Palluconi *et al.* (1999) e inclui (i) seleção de um modelo de transferência radioativa atmosférica, que no caso é o MODTRAM (*Moderate Resolution Atmospheric Radiance and Transmittance Model*), e (ii) compilação de fontes de informação sobre os parâmetros a serem utilizados no modelo, os quais podem ser adquiridos através do produto da *Global Data Assimilation System* (GDAS) ou dos modelos de climatologia do *Naval Research Laboratory* (NRL).

Assim, a partir dos registros da radiância que deixa a superfície e da irradiância solar, são derivadas informações de temperatura e emissividade. Para a separação de temperatura e emissividade (TES) das cenas ASTER, utilizou-se o algoritmo ASTER TES, o qual na verdade engloba três algoritmos diferentes (**Fig. 5**) (Gillespie *et al.* 1998, Abrams & Hook 2002): **(i) NEM: Normalized Emissivity Method**: nesta etapa executa-se a estimativa inicial da temperatura da superfície e das emissividades (ou emissividades NEM) através de um conjunto de equações, buscando-se a melhor solução concomitantemente para os dois parâmetros **(ii) Módulo Ratio**: a partir dos valores iniciais obtidos com o NEM, é possível efetuar uma estimativa de emissividade ou emissividade relativa ( $\beta_\lambda$ ) para cada banda dividindo-se o múltiplo de 5 da emissividade NEM pela somatória de todas as 5 bandas. O espectro resultante deste processo preserva a forma, mas não os valores do espectro de emissividade para os pixels; **(iii) MMD**: nesta etapa, os valores de emissividades são escalonados para valores reais de

emissividade e a temperatura é reajustada a partir dos novos valores de emissividade. Inicialmente, efetua-se o cálculo empírico da emissividade mínima:

$$\varepsilon_{\min} = 0,994 - 0,687 \times MMD^{0,737} \quad (\text{eq. 4})$$

onde  $MMD = \max(\beta_\lambda) - \min(\beta_\lambda)$ . Esta correlação (eq. 4) foi derivada de medidas de laboratório para rochas, solos, vegetação, neve e água (Gillespie *et al* 1998). Este valor de emissividade mínima é utilizado para calcular a emissividade final segundo:

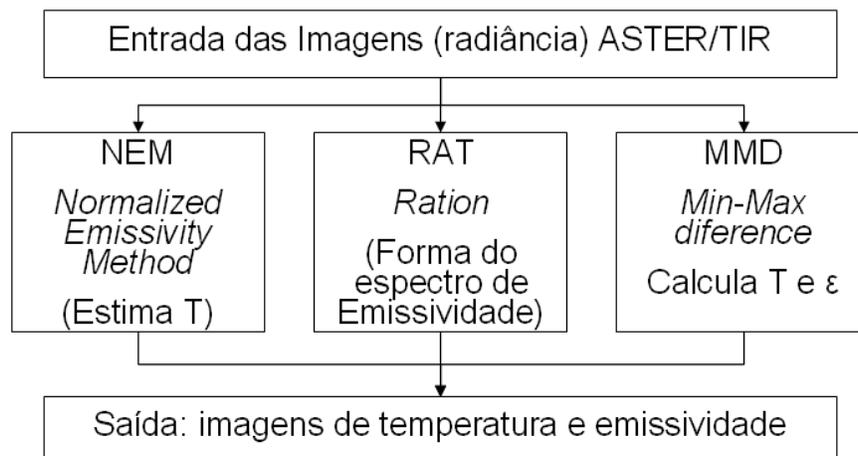
$$\varepsilon_\lambda = \beta_\lambda \varepsilon_{\min} / \min(\beta_\lambda) \quad (\text{eq. 5})$$

Com base neste valor de emissividade (eq. 5), a T é recalculada por:

$$T = C_2 / \lambda \left\{ 1 / e^{(C_1 \varepsilon_\lambda / \pi L_\lambda \lambda L_e) + 1} \right\} \quad (\text{eq. 6})$$

onde  $L_e = L_{s\lambda} - (1 - \varepsilon_{\max})^H$  e  $L_\lambda = \varepsilon_\lambda L_{bb\lambda}(T_\lambda)$ , para os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) das bandas do sensor ASTER e H como irradiância solar.

Coll *et al.* (2007) fizeram alguns testes comparativos entre medidas de campo e os dados remotos (temperatura cinética e emissividade *on demand*) do sensor ASTER e relataram que o canal 10 (8,3  $\mu\text{m}$ ) mostra discrepâncias de radiância maiores que 3%, que equivalem a 2,5°C na temperatura ou 7% na emissividade. Já o canal 13 (10,7  $\mu\text{m}$ ) mostra melhor concordância com os dados remotos, considerando 0,5% de diferença em radiância ou 0,4°C na temperatura. Com base neste trabalho, considera-se aqui que os valores de temperatura e emissividade apresentados pelo canal 13 são mais confiáveis em relação ao canal 10.



**Fig. 5.** Processamento necessário para geração de imagens de temperatura e emissividade com base nos dados ASTER de radiância, já corrigidos para atmosfera (Gillespie *et al.* 1998, Abrams & Hook 2002).

#### 4.2. Manchas Oceânicas Escuras: Origem Biogênica ou Petrogênica?

Em abordagens iniciais de imagens de reflectância ou emissividade, alguns fenômenos oceânicos podem ser confundidos com manchas de óleo (vazamentos/exsudação) na superfície do mar. Ressurgências e frentes oceânicas podem afetar as ondas e, conseqüentemente, afetar a refletância da energia eletromagnética, bem como alterar a temperatura da água. Ademais, esses fenômenos podem alterar a oxigenação da água e disponibilidade de nutrientes, facilitando a proliferação da vida e, conseqüentemente, tornando o efeito “damping” mais pronunciado. Outro fenômeno que pode amortecer as ondas capilares são os filmes oceânicos (*sea surface films*), também denominados biofilmes, óleo biogênico ou *sea slick*.

Biofilmes são associações de microorganismos e de seus produtos extracelulares, que podem ser observados aderidos a superfícies bióticas ou abióticas. Para que um biofilme seja originado, organismos – denominados colonizadores primários – aderem a uma superfície, a qual usualmente contém proteínas e outros compostos orgânicos. Estas células começam a se desenvolver, originando microcolônias que sintetizam uma matriz exopolissacarídica (EPS - *extracellular polymer substances*), as quais passam a atuar como substrato para a aderência de microorganismos denominados colonizadores secundários. Assim, biofilmes são bastante variados, pois, a depender dos microorganismos que o compõem, são observadas condições físicas, químicas e biológicas distintas (Characklis & Cooksey 1983, Kyaw 2010).

As bactérias podem ser os colonizadores iniciais. Estas podem ser seguidas por diátomos, outras algas e lavas de invertebrados, não necessariamente nessa ordem (Marszalek *et. al* 1979, Cooksey 1981). Outros materiais característicos em filmes marinhos são matéria orgânica ativa (*surface active organic matter - SAOM*), cujas fontes são variadas e incluem fitoplâncton, zooplâncton e os produtos de sua degradação (e.g. substâncias húmicas e *gelbstoff*) (Blough & Green 1995). Assim, filmes superficiais marinhos são misturas complexas de componentes ativos com grande variação de polaridade, peso molecular e estrutura química. São compostos por lipídeos, polímeros biológicos e sintéticos e materiais húmicos (Frew *et al.* 2006 e

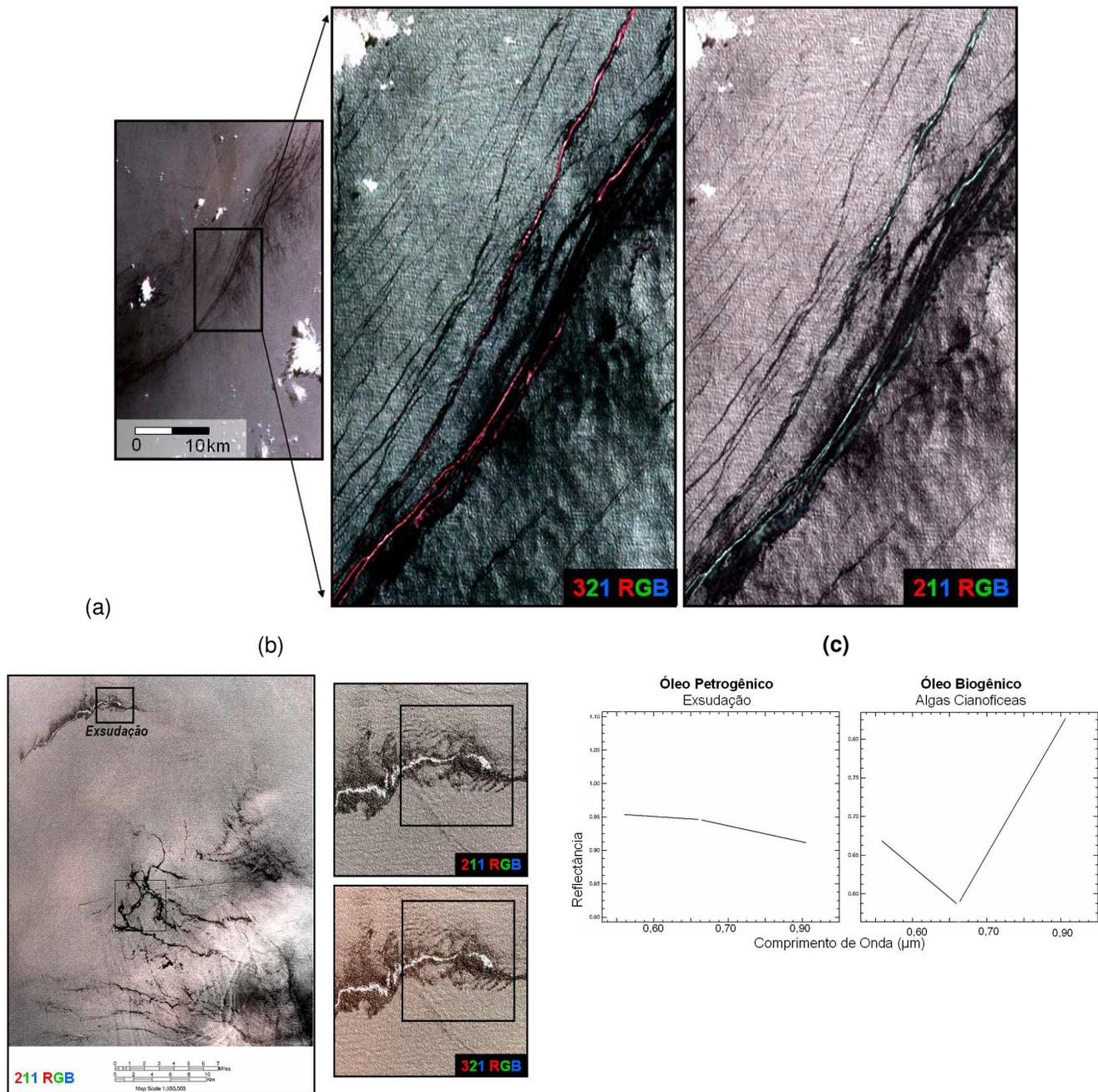
literatura ali citada). Compostos orgânicos ativos podem ser ainda secretados por plânctons ou peixes (Huhnerfuss 2006).

Considerando a geração e composição dos filmes naturais, percebe-se que é bastante comum a correlação entre os mesmos e a presença de matéria orgânica, em particular com fitoplânctons e bactérias fotossintetizantes. Todos os organismos fotossintetizantes que produzem oxigênio (e.g. algas, plantas superiores, bactérias cianofitas e proclorofitas) contêm clorofila 'a'. As bandas de absorção da clorofila 'a' estão centradas em 435 e 675 nm (Van der Piepen *et al* 1991). Ademais, Dierssen *et al.* (2007) demonstraram que macrofitas submersas (*seagrasses* e *seaweeds*) apresentam forte reflectância no infravermelho próximo (NIR -700-1600 nm). Deve-se destacar que estas feições diagnósticas do óleo biogênico estão relacionadas ao tempo de exposição e concentração de algas/fitoplânctons (Wilson & Kierfe 1979).

Desta forma, sensores óticos têm potencial para distinção entre filmes biogênicos e manchas de óleo mineral. Com resposta espectral diferenciada, os filmes biogênicos podem potencialmente ser identificados pela assinatura espectral da clorofila e pelo alto de reflectância no intervalo do NIR. Em contraste, hidrocarbonetos apresentam um patamar constante de reflectância neste mesmo intervalo (**Fig. 6**). Assim, previamente à aplicação dos métodos para caracterização da exsudação no mar, é necessário descartar a possibilidade de se estar trabalhando com um filme natural. Para tal, podem ser efetuadas composições coloridas com as bandas ASTER 321 (0,82/0,67/0,56 nm) e 211 (0,67/0,56/0,56 nm) em RGB das cenas selecionadas para estudo. Nessas composições coloridas, o material de origem biogênica deve aparecer vermelho e verde, respectivamente. Ademais, biofilmes costumam ter expressão temporal maior e sua forma quase nunca é discreta, limitada e alongada, como no caso de exsudações (CEDRE 2004).

#### **4.3. Avaliação da Aparência da Mancha de Óleo em Função da Geometria de Aquisição dos Dados**

A energia eletromagnética incidente em qualquer tipo de material pode ser refletida, absorvida ou transmitida. Para cada comprimento de onda, interações (ie. reflexão, absorção ou transmitância) específicas da energia eletromagnética com os materiais geram a resposta espectral diagnóstica dos mesmos. Em nível molecular,



**Fig. 6.** Dados ASTER obtidos sobre o litoral do Rio de Janeiro, na área da Baía de Campos. **(a)** Composições coloridas falsa-cor das bandas ASTER 211 (RGB; próxima de uma composição colorida cor real) e 321 (RGB) onde o óleo de origem biogênica pode ser identificado pela existência, respectivamente, de cordões esverdeados e avermelhados em meio a machas e cordões negros (cena registrada em 01/Março/2003). **(b)** Composições coloridas falsa-cor das bandas ASTER 211 (RGB) e 321 (RGB) de uma exsudação registrada pelo sensor ASTER em 06/Novembro/2001. Nesse caso nota-se que óleo petrogênico apresenta alterações de brilho, mas não exibe variação de cores em qualquer composição colorida. **(c)** Espectros extraídos das cenas ASTER das figuras (a) e (b). O óleo petrogênico apresenta um patamar de reflectância praticamente constante nas bandas do visível e infravermelho próximo (bandas ÁSTER 2,3 e 4). Em contraste, o óleo biogênico mostra um pico de reflectância na banda do verde visível (banda 2) e no infravermelho próximo (banda 3).

essas feições são produzidas por processos eletrônicos ou vibracionais-rotacionais resultantes da interação da energia eletromagnética com os átomos e moléculas dos alvos (Salisbury *et al.* 1991). Em nível macroscópico, a textura, forma e composição da superfície e a geometria da iluminação podem influenciar a resposta espectral. Considerando-se que o comprimento de onda do VNIR-SWIR (0,4-2,5  $\mu\text{m}$ ) é sempre inferior ao das ondas no mar, pode se considerar que a reflexão é predominantemente especular e pouco difusa (Berry 1997). Assim, a despeito da resposta espectral óleo/água pouco se alterar com a geometria de imageamento/iluminação (Lammoglia & Souza Filho 2009), a quantidade de energia registrada no espectro (i.e. reflectância) é dependente desta geometria. A literatura indica que no caso de superfícies lisas (i.e. sem ondas) o contraste óleo / água nos comprimentos de onda do visível é negativo em observações entre  $-60^\circ$  e  $60^\circ$ ; além deste intervalo observa-se um contraste negativo, ou seja, o óleo aparece relativamente mais escuro (Otremba & Pitskouzub 2001). Considerando que o ângulo de imageamento da maioria dos sensores/satélites é inferior a  $60^\circ$ , o contraste óleo-água torna-se dependente da presença de ondas na superfície do mar. As primeiras ondas são originadas quando vento atinge 1,2 m/s (ou 1,4 nós) e as manchas de óleo no mar são rapidamente dissipadas quando o vento é superior a 6 m/s (ou 12 nós) (Berry & Proust 1999).

Com base em experimentos laboratoriais, Otremba & Pitskouzub (2001) modelaram o contraste da água com a água com filme de óleo em função do ângulo de observação e incidência, bem como em função da agitação do oceano (velocidade do vento de 0, 2, 5 e 10 m/s) (**Figs. 7a-c**). Os resultados mostram que não só o contraste da água/óleo é maior (neste caso positivo (óleo escuro) ou negativo (óleo claro)) para ângulos zenitais menores que  $60^\circ$ , mas que o contraste é assimétrico em relação à posição do sol, conforme as condições de agitação do oceano. O contraste é maior quando o observador (i.e. sensor) está posicionado próximo a reflexão especular do sol (contraste positivo).

A pesquisa de Cox e Munk (1954) sobre agitação do oceano e efeitos de *sun-glitter* (reflexões especulares de facetas de ondas) demonstrou que o declive (tangente) médio quadrático (*mean square slope*) do ângulo entre a superfície do mar e a horizontal é proporcional à velocidade do vento. A presença do óleo exsudado na água

amortece as ondas capilares causadas pelo vento através de um fenômeno conhecido como “*damping*” (Alpers & Hühnerfuss 1989). O amortecimento das ondas provoca a diminuição da rugosidade na superfície oceânica, pois a camada de óleo reduz a tensão superficial da água imediatamente subjacente. Considerando este cenário, a literatura registra a diminuição do declive médio quadrático entre 50 e 67% de regiões sem filme de óleo para regiões com filme de óleo (Cox e Munk 1954).

A função de densidade de probabilidade (*pdf – probability density function*) de declive descrita por Cox e Munk (1954) pode ser aproximada a uma gaussiana em que o declive médio quadrático ( $\sigma^2$ ) é o parâmetro de abertura da mesma:

$$p(x, y) = [1/(2 \times \pi \times \sigma_x \times \sigma_y)] e^{[-1/2(x^2/\sigma_x^2 + y^2/\sigma_y^2)]} \quad (\text{eq. 7})$$

onde x e y representam a inclinação das ondas em direções paralelas (na direção do vento e contra vento). Com base nessa equação é possível avaliar-se a intensidade do *sun-glitter* através das curvas de densidade de probabilidade (Berry 1997; 2006). Considerando que com ventos de 2 a 12 nós o declive das ondas é geralmente menor que 15°, uma generalização pode ser observada de forma gráfica na **Figura 7d**. Neste gráfico, o ângulo  $\alpha$  pode ser calculado por:

$$\cos \alpha = \cos \gamma \times \sin \theta \times \cos(\phi - \tau - 90) + \sin \gamma \times \cos \theta \quad (\text{eq. 8})$$

onde:  $\gamma$  é a elevação solar (ângulo entre o sol e a horizontal),  $\theta$  é o ângulo de visada do sensor (medido a partir da vertical),  $\phi$  = ângulo azimutal *solar*,  $\tau$  = ângulo azimutal do satélite (*relação ao Norte*)

Melsheimer & Kwoh (2001) uniram as expressões da radiância refletida pelo oceano descritas em Cox e Munk (1954) e Zeisse (1995), com a equação 7. Geraram assim uma expressão que permite o cálculo da radiância refletida pelo oceano em função do declive médio quadrático ( $\sigma^2$ ).

$$L(\sigma^2)/H = 1/4 \times \rho(\omega) \times (1/\pi\sigma^2) e^{[-(\tan^2 \beta/\sigma^2)]} \times (\cos \beta)^{-4} \times (\cos \theta)^{-1} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde

$L(\sigma^2)$  é a radiância refletida pelo oceano;

H é a irradiância solar na superfície oceânica;

$\rho(\omega)$  é o coeficiente de reflexão de Fresnel para a superfície da água, o qual é quase constante (0,02 entre 0 e 50°) (Adamo *et. al* 2006);

$\sigma^2$  é o declive médio quadrático. O declive pode ser relacionado diretamente com a velocidade do vento (supondo que o vento é o único fato causador de ondas no mar)  $\sigma^2 = 0,003 + 5,12 \times 10^{-3} W \pm 0,004$ , onde  $W$  representa a velocidade do vento em m/s (Cox e Munk 1954);  
 $\theta$  é o ângulo de visada (ângulo entre o sensor e a vertical);  
 $\beta$  é o ângulo de inclinação da superfície a partir da horizontal.

Para o sensor ASTER, em cada geometria de estudo, é possível calcular o ângulo de reflexão especular ( $\omega$ ), bem como o correspondente  $\beta$  (inclinação da onda) para reflexão especular, com base nas seguintes equações:

Para Banda 3N:

$$\cos(2\omega_{re}) = \cos \theta \times \cos \zeta + \sin \theta \times \sin \zeta \times (\tau - \phi) \quad (\text{eq. 10})$$

$$\cos(\beta_{re}) = (\cos \theta + \cos \zeta) / (2 \cos \omega_{re}) \quad (\text{eq.11})$$

Para Banda 3B do ASTER:

$$\cos(2\omega_{re}) = \cos \theta' \times \cos \zeta + \sin \theta' \times \sin \zeta \times \cos(\psi + \tau - \phi) \quad (\text{eq. 12})$$

$$\psi = 270 - \tan^{-1}(0.6 / \tan \theta) \quad (\text{eq. 13})$$

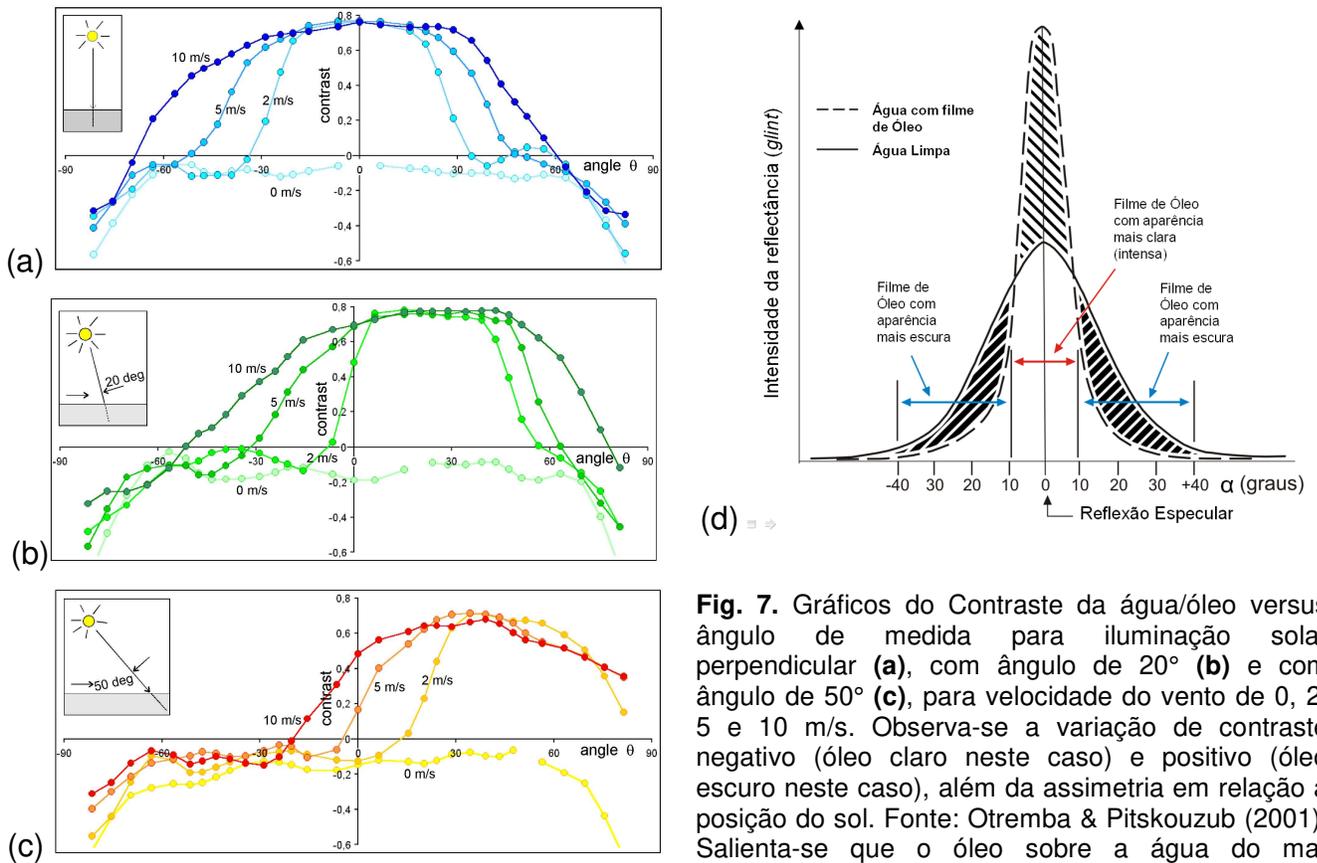
$$\cos(\beta_{re}) = (\cos \theta' + \cos \zeta) / (2 \cos \omega_{re}) \quad (\text{eq. 14})$$

onde  $\theta$  e  $\theta'$  são os ângulos de visada para 3N e 3B, respectivamente,  $\phi$  é o ângulo azimutal solar,  $\tau$  é o ângulo azimutal do sensor,  $\zeta$  é o ângulo zenital solar (ângulo entre o sol e a vertical) e  $\psi$  representa um ângulo azimutal (Melsheimer & Kwoh 2001, Matthews 2005).

Com base nas equações acima, é possível avaliar a radiância da cena como função do declive médio quadrático.

Admite-se que a emissividade espectral e temperatura aparente do óleo variem conforme o ângulo de iluminação solar. Estudos têm sido realizados neste sentido para examinar a distribuição da refletância espectral bidirecional (BRDF) (Grierson 1998, Sabins 1996, Hook *et al* 1999, Fingas & Brown 2000). Sabe-se que emissividade da água apresenta valores menores para medidas em grande ângulo em relação às medidas em NADIR. Por exemplo, em experimentos, nota-se redução da emissividade em torno de 1,5% em 11  $\mu\text{m}$  e de 2,4% em 12  $\mu\text{m}$  para medidas maior ângulo zenital (Smith *et. al* 1996, Niclos *et al* 2005). Para medidas do sensor MODIS, em ângulo de

55°, observou-se valores de emissividade da água em 0,94 e 0,915 para os canais 31 e 32, respectivamente, com vento de 0 m/s; e valores de 0,953 e 0,931 para os mesmos canais, com ventos de 15 m/s (Wu & Smith 1997, Niclos *et al.* 2007). Assim, deve-se considerar que o aumento do ângulo zenital do sensor e/ou diminuição da velocidade do vento podem causar diminuição dos valores de emissividade.



**Fig. 7.** Gráficos do Contraste da água/óleo versus ângulo de medida para iluminação solar perpendicular (a), com ângulo de 20° (b) e com ângulo de 50° (c), para velocidade do vento de 0, 2, 5 e 10 m/s. Observa-se a variação de contraste negativo (óleo claro neste caso) e positivo (óleo escuro neste caso), além da assimetria em relação à posição do sol. Fonte: Otremba & Pitskouzub (2001). Salienta-se que o óleo sobre a água do mar normalmente é observado com ventos de velocidade de 1,2 a 6 m/s. (d) Perfil esquemático do *sun glint*: padrão de intensidade de reflectância da água pura e da água com filme de óleo (Berry 1997).

#### 4.4. Spectral Mixture Analysis (SMA) para Classificação Espectral de Dados ASTER

##### 4.4.1 Determinação de Endmembers

A classificação espectral por SMA dos dados ASTER aqui utilizados foi realizada com base em (i) *endmembers* de referência derivados de locais específicos da cena ASTER e (ii) *endmembers* medidos em laboratório. Os *endmembers* derivados da

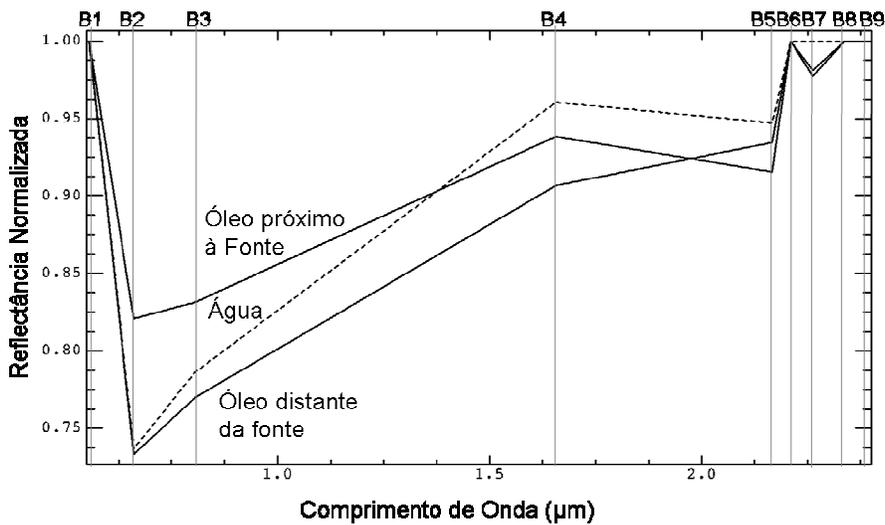
própria cena foram selecionados em áreas com e sem filmes de óleo. Para regiões com óleo, foram selecionados espectros próximos ou distantes da fonte e com aparência relativamente mais clara e mais escura (**Fig. 8a**).

Para o caso dos *endmembers* medidos em laboratório, foram utilizadas curvas de reflectância espectral obtidas a partir de: (i) uma amostra de água do mar; (ii) duas amostras de petróleo: um óleo leve (API 40) e um óleo pesado (API 21); (iii) uma amostra de filme de óleo (API 19) sobre água com 127  $\mu\text{m}$  de espessura; e (iv) uma amostra de emulsão óleo-água (API 19) com 11 dias de agitação (**Fig. 8b**). Para o caso desses *endmembers*, foram efetuados dois processamentos separadamente: o primeiro com espectros de dois HCs puros + água, e o segundo com espectros de filme de óleo sobre água + emulsão óleo-água + água. Na Figura 8b é possível observar que os HCs puros medidos em laboratório e re-amostrados para a resolução do ASTER apresentam mínimo de reflectância (ou principal feição de absorção) na banda 8 (2,33  $\mu\text{m}$ ) do sensor, referente às feições de absorção realisticamente em 2,310 e 2,35  $\mu\text{m}$ . Por sua vez, os espectros de reflectância de filmes de óleo sobre água, que são da ordem de  $\mu\text{m}$  de espessura no oceano e, igualmente nos experimentos, apresentam as feições diagnósticas dos hidrocarbonetos de modo menos expressivo. Os espectros de filmes de óleo medidos em laboratório, quando reamostrados para a resolução espectral do sensor ASTER, apresentam menor reflectância na banda 7 (2,26  $\mu\text{m}$ ).

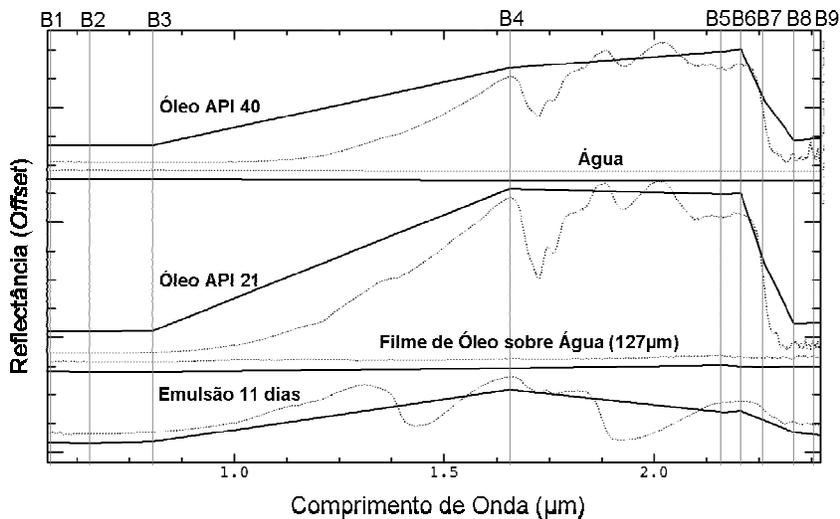
As feições diagnósticas de petróleo, particularmente as próximas de 1,7 e 2,3  $\mu\text{m}$  (ver Fig. 1a), são também marcantes nos espectros de emulsões óleo-água. Igualmente, prostram-se pronunciadas as feições OH (i.e 1,4 e 1,9  $\mu\text{m}$ ). Os espectros de exsudação derivados da cena ASTER para regiões próximas ou distantes da fonte da exsudação apresentam mínimo de reflectância na banda 7 (**Fig. 8a**), sugerindo concordância entre os registros de reflectância espectral de filmes de óleo medidos em laboratório com os filmes de óleo registrados na cena.

Para o intervalo do infravermelho termal, os *endmembers* derivados de medidas laboratoriais de amostras de petróleo (API 19) e de água do mar e equivalentes extraídos da cena ASTER estão, respectivamente, nas **Figs. 9a** e **9b**. Os espectros de emissividade de óleo cru registrados em laboratório são planos e sem feições diagnósticas (**Fig. 9a**). Os espectros derivados de pixels da cena apresentam variações

entre as bandas TIR (**Fig. 9b**). Tal como demonstrado por Lammoglia & Souza Filho (2009), a emissividade de filmes de óleo sobre água tende a se aproximar da curva de emissividade da água, podendo, a depender da espessura do filme, ser confundida com mesma. Ademais, a variação emissividade entre as bandas ASTER é da ordem de 0,02; por conseguinte, as correção dos dados e processamento para derivação da emissividade têm grande impacto nos dados, particularmente para a área de estudo que tem sua temperatura afetada também pela corrente do Brasil.



**Fig. 8 (a)** Endmembers de reflectância extraídos de pixels da cena ASTER (9 bandas - intervalo VNIR-SWIR) em áreas com e sem óleo. Para as áreas com óleo foram selecionados pixels com tonalidades clara, escura e intermediária.



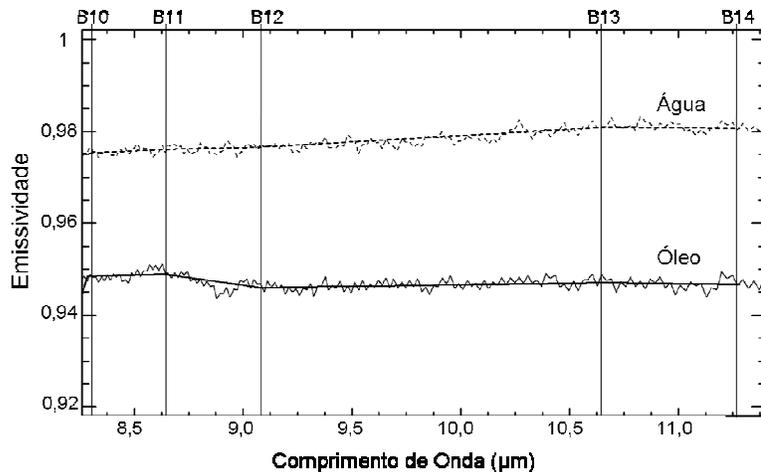
**Fig. 8 (b)** Endmembers de referência (reflectância espectral no intervalo VNIR-SWIR) obtidos a partir de amostras de dois tipos de HCs (API 21 e API 40), água do mar, filme de óleo sobre água e emulsão óleo-água, sob condições de laboratório São apresentados os espectros completos e os espectros reamostrados para a resolução espectral do sensor ASTER.

#### **4.4.2. Classificação espectral**

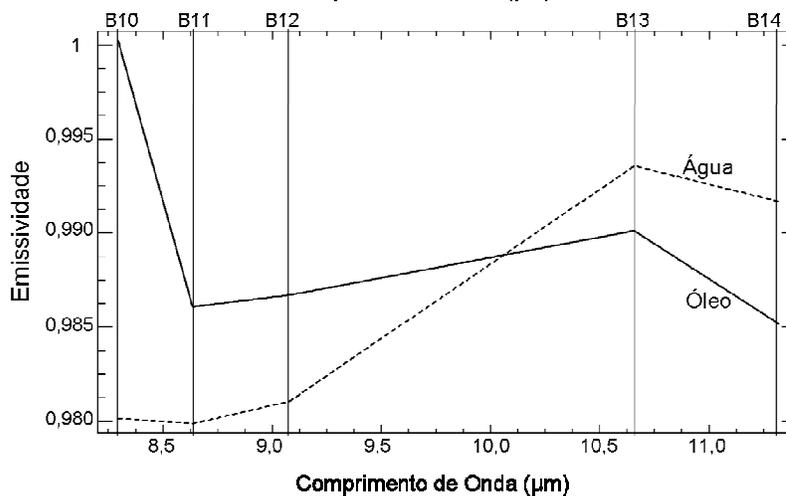
A SMA compreende a comparação entre a assinatura espectral de cada pixel da imagem, ou seja, de composição desconhecida, com a assinatura espectral de materiais de referência (*endmembers*). Os *endmembers* podem ser espectros de materiais puros, espectros de misturas de materiais ou espectros extraídos de pixels da própria imagem, sejam eles de composição plenamente conhecida ou não. Muito embora desenvolvida para dados hiperespectrais, a classificação espectral por SMA pode ser adaptada para dados multiespectrais de mais alta resolução espectral, como é o caso dos dados do ASTER, preferencialmente convertidos para reflectância (e.g. Ducart *et al.* 2006). A classificação espectral por SMA realizada nesse trabalho envolveu um procedimento semi-automático, baseado, inicialmente, no uso da técnica *Minimum Noise Fraction* (MNF) (Green *et al.* 1988, Boardman & Kruse 1994), aplicada às bandas do ASTER convertidas para reflectância. A transformação MNF é uma versão modificada da APC, que segrega e equaliza o ruído nas principais componentes, produzindo dados decorrelacionados e organizados em ordem decrescente de variância. Os cálculos são baseados numa matriz de covariância estimada dos ruídos, extraída das bandas da própria imagem.

A classificação foi efetuada pelos algoritmos *Spectral Angle Mapper* (SAM) (Kruse *et al.* 1993), *Mixture Tuned Matched Filtering* (MTMF) (Boardman *et al.* 1995, Boardman 1998) e *Linear Spectral Unmixing* (LSU) (Boardman 1989, 1992). A técnica *Linear Spectral Unmixing* (Adams *et al.* 1986, Boardman 1989, 1992), tal como o MTMF, trabalha na escala do sub-pixel, baseada no princípio de que cada pixel (escala macroscópica) é o resultado da combinação linear de todos os *endmembers* que compõem o pixel (Singer & McCord 1979). Uma combinação linear pode ser entendida como uma média ponderada, na qual o peso de cada *endmember* é diretamente proporcional a área no pixel que contém aquele *endmember*. Nos casos em que os *endmembers* são conhecidos, tal como em situações de exsudação no mar, a abundância entre eles pode ser calculada para cada pixel com base no espectro do próprio pixel. Na prática, esse algoritmo resolve um conjunto de  $N$  equações lineares para cada pixel, onde  $N$  é o número de bandas da imagem. As variáveis desconhecidas nestas equações são as frações de cada *endmember* no pixel. Comumente são

necessárias mais equações do que incógnitas para resolver sistemas lineares, assim, são necessárias mais bandas do que *endmembers*. Essa condição é perfeitamente atendida no caso aqui abordado.



**Fig. 9 (a)** *Endmembers* de referência (emissividade espectral no intervalo TIR) obtidos a partir de amostras de hidrocarboneto (API 19) e de água do mar, sob condições de laboratório.

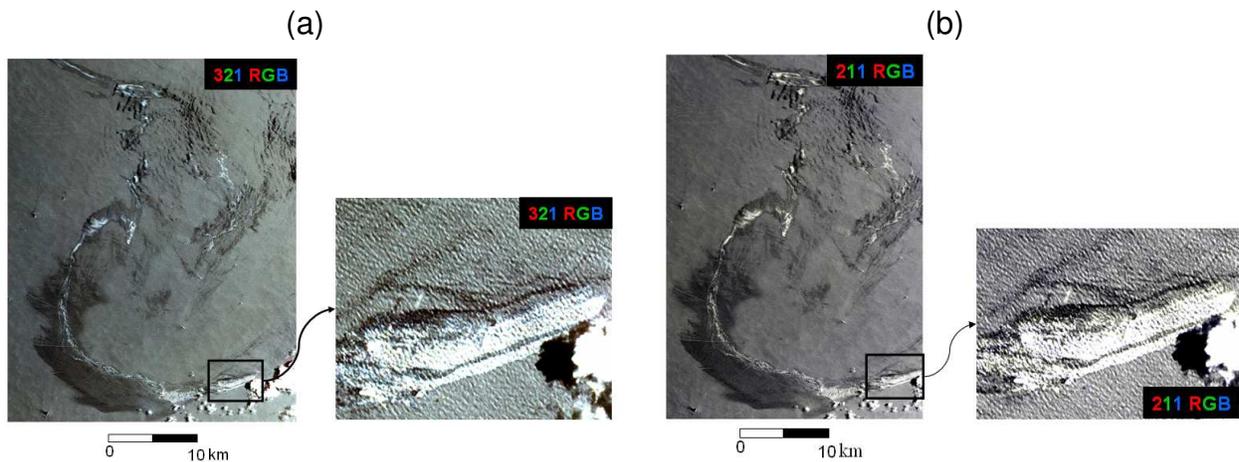


**Fig. 9 (b)** *Endmembers* de emissividade extraídos de pixels da cena ASTER (5 bandas - intervalo TIR) selecionados em áreas com filme de óleo próximo a fonte da exsudação, bem como de água limpa.

## 5. Resultados

### 5.1. Exclusão da Origem Biológica para a Feição Oceânica Escura Observada

Previamente à aplicação dos métodos para caracterização da exsudação no mar, é necessário descartar a possibilidade de origem biogênica do óleo. Para tal, foram efetuadas duas composições coloridas: 321 e 211. Nos resultados (**Fig. 10**), não são observados indícios tonais de origem biogênica para o óleo. Considerando também a geometria da mancha e a presença de um ponto “fonte / de origem” para a mesma, conclui-se que o óleo tem origem mineral.

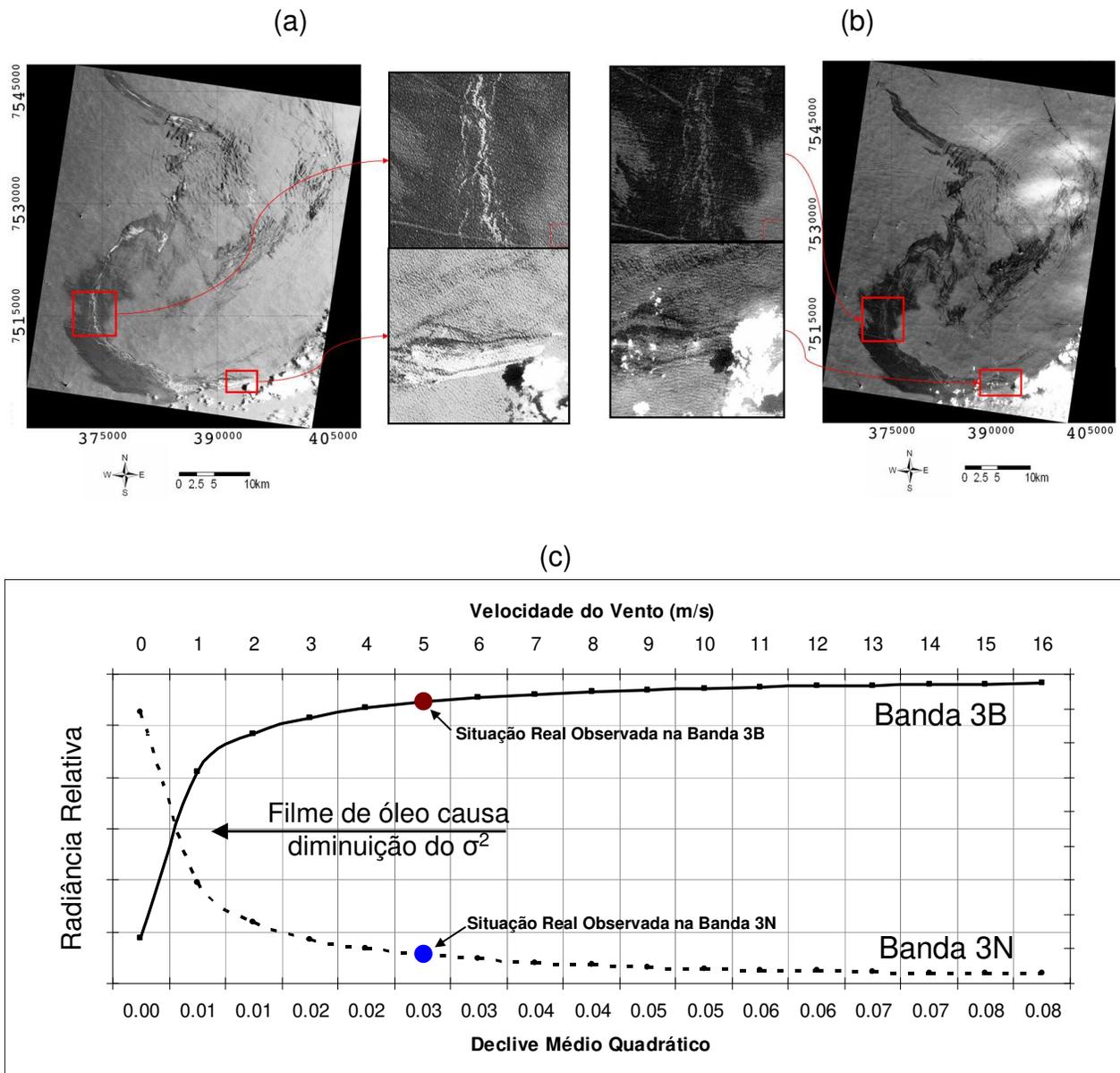


**Fig. 10.** Composição colorida 321 (a) e 211 (b) da área de estudo, mostrando que não há evidências de origem biogênica para a mancha sobre o mar.

## 5.2. Avaliação da Aparência da Mancha de Óleo em Função da Geometria de Aquisição dos Dados

As bandas 3B e 3N registradas pelo sensor ASTER estão expostas na **Fig. 11**. A primeira observação refere-se à espessura do óleo. Para uma mesma geometria, espessuras maiores tendem a apresentar maior reflectância (Berry & Prost 1999). Assim, as porções centrais da exsudação, que se apresentam relativamente mais claras (**Fig. 11**), são aqui interpretadas como regiões de maior espessura relativa de óleo. Especula-se também que intensidade do efeito damping seja maior nas regiões de maior espessura, o que intensifica a intensidade do brilho (*glint*) em tais áreas.

Para a área de estudo, na data de aquisição da cena ASTER, os dados QuikSCAT indicam que a velocidade do vento era em torno de 5m/s. Com base na generalização de Cox e Munk (1954), tem-se que  $\sigma^2 = 0,003 + 5,12 \times 10^{-3} \cdot (5) \pm 0,004 = 0,0286$ . Com base nas **eqs. 10 e 11**, para reflexão especular na banda 3N tem-se que o ângulo de reflexão especular e a inclinação da onda correspondente são, respectivamente,  $\omega_{re} = 10,7^\circ$  e  $\beta = 10,9$ . Com base nas **eqs. 12, 13 e 14**, para a banda 3B tem-se que:  $\omega_{re} = 23^\circ$  e  $\beta = 9,3$ . A partir destas informações e da **eq. 9** é possível calcular a radiância relativa de cada cena em função da velocidade do vento, ou do declive médio quadrático. Os resultados dos cálculos estão plotados no gráfico da **Fig. 11c**.



**Fig. 11.** Recortes da cena ASTER no comprimento de onda 0,78 a 0,86  $\mu\text{m}$  (bandas 3N e 3B), ambas com resolução espacial de 15 m. Em (a) o ângulo de inclinação é praticamente vertical (Banda 3N). Em (b) o ângulo de inclinação é de 27,6° (Banda 3B). Em (a) a aparência do óleo exsudado varia de tons claros a escuros, ao passo que em (b) a exsudação é marcada unicamente por tons escuros. No segundo detalhe da cena percebe-se que o ponto de exsudação é realçado na visada vertical (a) e camuflado na visada inclinada (b). (c) Resultados dos cálculos para predição da aparência da mancha de hidrocarbonetos. Percebe-se que, na medida em que  $\sigma^2$  diminui, tem-se aparência relativa escura clara e escura para a mancha na banda 3N e 3B, respectivamente.

Considerando que o filme de óleo causa diminuição do declive médio quadrático (Cox e Munk 1954), observa-se que, para a banda 3N, a diminuição do declive causa o aumento da radiância relativa. Em contraste, na situação da banda 3B, a diminuição do declive causa a diminuição da radiância relativa. Assim, a mancha é observada

relativamente mais clara do que a água na banda 3N, enquanto é observada relativamente mais escura na banda 3B (**Figs. 11a e 11b**).

### 5.3. Avaliação dos dados TIR após pré-processamento

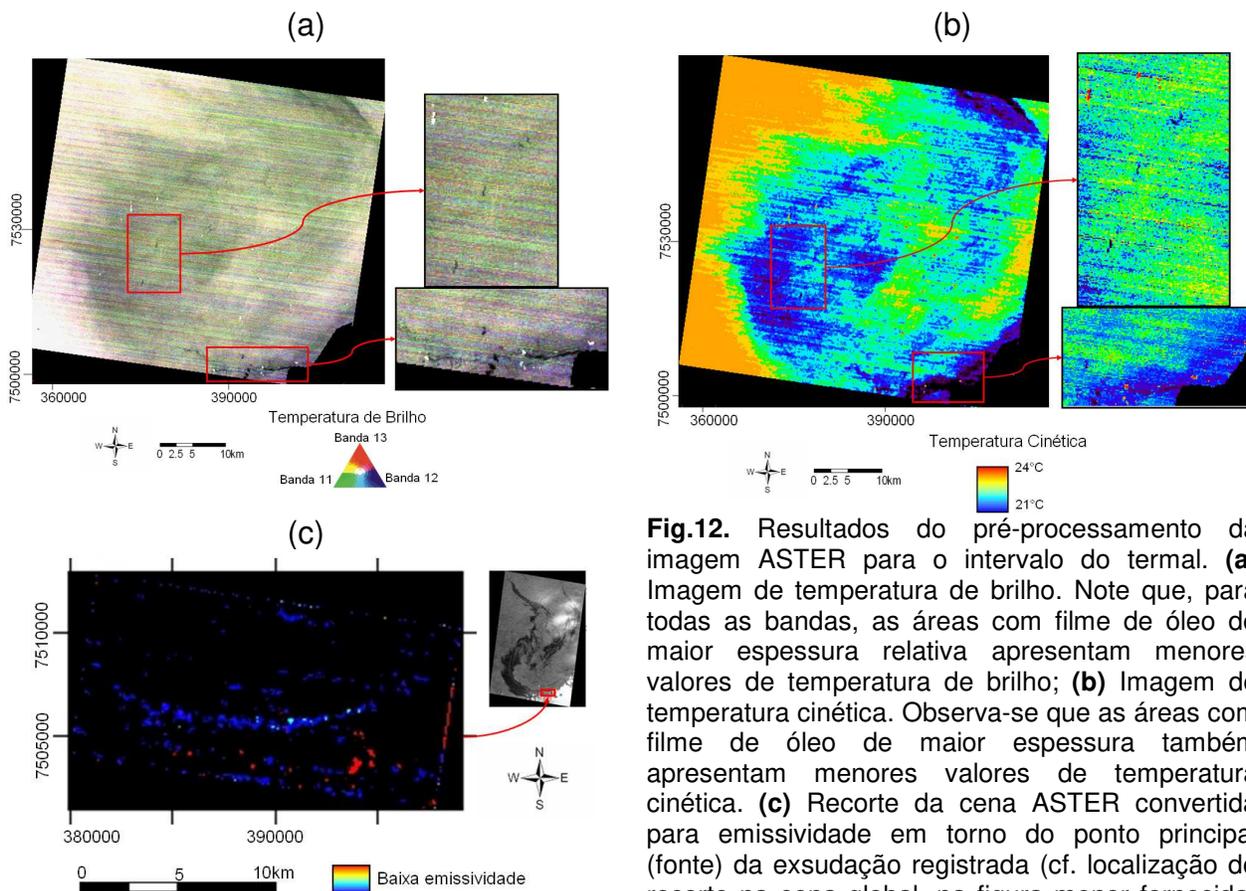
O pré-processamento dos dados adquiridos pelo sensor ASTER, particularmente no intervalo do infravermelho termal (8 – 12  $\mu\text{m}$ ), sobre a área de estudo, proporcionou a geração de três produtos principais:

(a) Temperatura de Brilho: a temperatura de brilho (AST\_04) é a temperatura aparente de uma superfície assumindo que a emissividade é igual a 1, ou seja, um corpo negro e sem correção atmosférica. Para conversão dos dados para graus Celsius, uma vez que os mesmos são inicialmente apresentados em 16 bits, deve-se multiplicar cada banda pelo fator de conversão de 0,01 (Alley & Nilsen 1999, USGS-NASA). Dados de temperatura de brilho em graus Celsius (**Fig. 11a**) indicam que, no momento da aquisição da cena sob análise, (i) a temperatura da água do mar estava entre 21,5 e 23  $^{\circ}\text{C}$ ; (ii) a temperatura da água trazida pelo vórtice da corrente do Brasil variava entre 20,5 e 21,5  $^{\circ}\text{C}$ ; e (iii) a temperatura das regiões com presença de filmes de óleos mais espessos tinham temperatura entre 19 e 20,5 $^{\circ}\text{C}$ . Assumindo-se que óleo e água estejam na mesma temperatura, os dados da temperatura de brilho indicam a emissividade dos materiais (Alley & Nilsen 1999). Nesse caso, o resultado aqui apresentado é condizente com os dados de emissividade de laboratório, pois mostra emissividade do óleo menor que a da água. No entanto, deve-se considerar que estes dados não incluem correção atmosférica e são correlacionados diretamente à radiância medida no sensor.

(b) Temperatura Cinética: A imagem de temperatura cinética (AST\_08) é apresentada em 16 bits, de modo que a conversão para valores na escala em graus Kelvin requer a multiplicação pelo fator de conversão 0,1 (USGS-NASA). Em seguida, a conversão para graus Celsius pode ser efetuada pela equação  $C=[K - 273]$ . Os resultados (**Fig. 12b**) indicam que, no período da aquisição da cena ASTER, (i) a temperatura da água do mar estava entre 24 e 25 $^{\circ}\text{C}$ ; (ii) a temperatura da água trazida pelo vórtice da corrente

do Brasil variava entre 23 e 24°C; e (iii) a temperatura das regiões com presença de filmes de óleos mais espessos possuíam temperatura entre 21,8 e 23°C.

O óleo, em relação à água, apresenta menor condutividade, maior absorção, maior capacidade calorífica, baixa inércia termal e, dado a sua coloração normalmente escura, o mesmo apresenta menor albedo que a água (Sabins 1996, Fingas & Brown 2007), Conseqüentemente, tende-se a observar maior variação da temperatura entre o dia e a noite para os óleos do que para a água. Ou seja, o óleo tende a se apresentar em temperatura maior que a água durante o período diurno.



**Fig.12.** Resultados do pré-processamento da imagem ASTER para o intervalo do termal. **(a)** Imagem de temperatura de brilho. Note que, para todas as bandas, as áreas com filme de óleo de maior espessura relativa apresentam menores valores de temperatura de brilho; **(b)** Imagem de temperatura cinética. Observa-se que as áreas com filme de óleo de maior espessura também apresentam menores valores de temperatura cinética. **(c)** Recorte da cena ASTER convertida para emissividade em torno do ponto principal (fonte) da exsudação registrada (cf. localização do recorte na cena global, na figura menor fornecida) Os valores de emissividade para as regiões com filmes de óleo mais espessos são menores que a água do mar, tal como verificado em laboratório.

No entanto, esse efeito é observado apenas quando a espessura do óleo é maior que 300  $\mu\text{m}$  (Tseng & Chiu 1994) ou maior que 150  $\mu\text{m}$  (Fingas & Brown, 2007). Entre 100-300  $\mu\text{m}$  ou 50–150  $\mu\text{m}$ , respectivamente segundo os mesmos autores, as regiões com filme de óleo apresentam temperatura entre 1 e 3  $^{\circ}\text{C}$  mais baixa que o seu

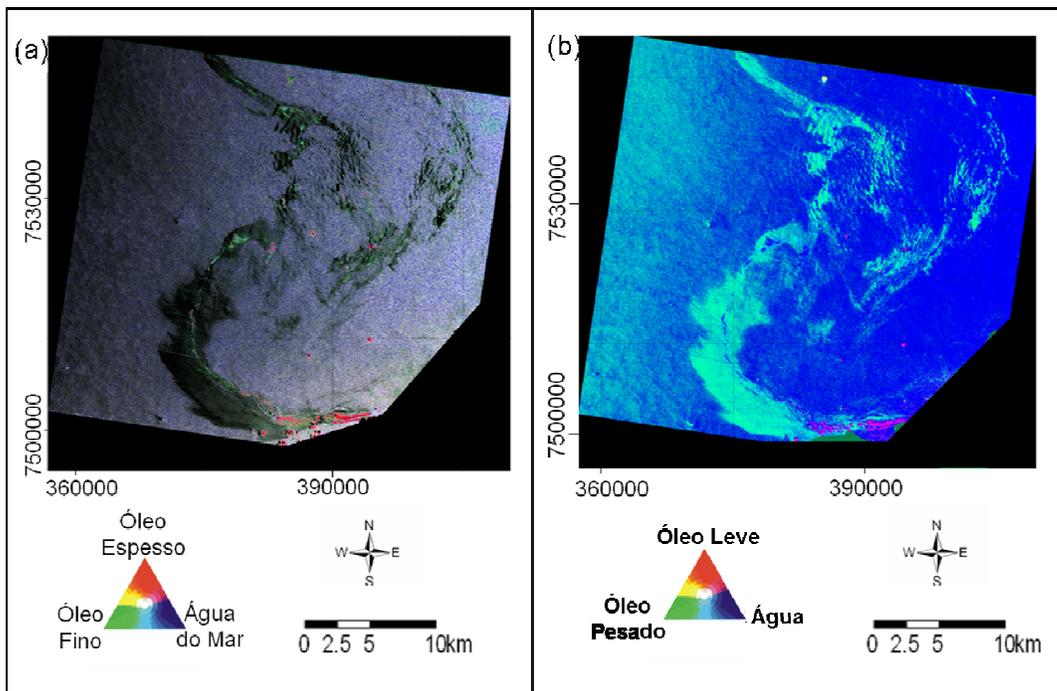
entorno. Neste trabalho, observa-se que o filme de óleo tem temperatura aparente também entre 1 e 3 °C inferior que o entorno. Tal como já destacado pelos autores, este fenômeno não é bem compreendido.

A interpretação da aparência “fria” do óleo, neste trabalho, deve considerar que (i) a presença do vórtice da corrente do Brasil, com águas mais frias, pode afetar mais a temperatura do óleo do que da água; (ii) especulativamente, o óleo, em certas espessuras, pode funcionar como um “guarda-sol” e impedir o aquecimento de água, abaixo do óleo, pela irradiação solar. No último caso, a despeito do óleo apresentar alta absorção, o mesmo está em contato direto (pequena espessura – grande área) com a água que não foi aquecida pela irradiação solar. Assim, a temperatura do óleo aumenta enquanto a temperatura da água sob o óleo torna-se mais fria que a água sem filme de óleo. A troca de temperatura óleo-água e óleo-ar é intensa e o óleo não consegue manter temperatura alta, perdendo calor para a água e para o ar. Desta forma, o aquecimento da água, antes majoritariamente por irradiação (agitação térmica das moléculas é transferida), passa a ser por condução e convecção (aquecimento acompanhado de transporte de massa) de apenas uma parte do calor absorvido pelo óleo. A alteração do modo de transmissão do calor pode, assim, provocar a diminuição da temperatura que é detectada remotamente.

(c) Emissividade: Considerando os resultados de Coll *et al.* (2007), optou-se pelo uso dos valores de emissividade da banda 13 do ASTER como referência para análise. Em laboratório, não são observados mínimos e máximos de emissividade entre 8 e 12 µm que permitam caracterizar o óleo e a água. No entanto, há variação no patamar de emissividade. Para esse intervalo, um filme de óleo apresenta emissividade entre 0,94-0,96, enquanto a água do mar apresenta emissividade entre 0,97-0,98. Para a área de estudo, os dados extraídos de pixels da imagem (banda 13) mostram valores de emissividade entre 0,984 a 0,992 para o filme de óleo e de 0,992 e 0,998 para a água do mar pura (**Fig. 12c**). Percebe-se que o contraste de emissividade entre a área com filme de óleo e a água limpa observada nos dados ASTER é menor que a diferença observada para dados de laboratório.

#### 5.4. Resultados da Classificação Digital dos Dados ASTER por Spectral Mixture Analysis

A classificação digital supervisionada dos dados ASTER por SMA foi realizada com base em (i) *endmembers* derivados de pixels da cena e (ii) *endmembers* de referência medidos em laboratório para os intervalos do VNIR-SWIR e TIR, separadamente. Foram efetuadas, para todos os casos, classificações pelas técnicas *LSU*, *MTMF* e *SAM*. Os resultados mais relevantes estão expostos na **Fig. 13** e **Fig. 14**. Independente do tipo de *endmember* utilizado na classificação, os melhores resultados foram obtidos com o algoritmo *Linear Spectral Unmixing*.



**Fig. 13.** Resultado da classificação espectral com base em SMA pela técnica *LSU* com *endmembers* (a) derivados de pixels da cena ASTER (óleo espesso, óleo fino e água do mar); e (b) obtidos a partir de medidas espectrais em laboratório (óleo pesado, óleo leve e água). Os mapas de classificação de cada *endmember* individual foram unidos numa composição colorida falsa-cor (RGB) que, em seguida, foi transformada para o espaço de cores HSI (*hue*, *saturation* e *intensity*), tendo como imagem de intensidade a banda 1 do ASTER. Note a separação proporcionada pela classificação entre filmes de óleo a depender de sua espessura sobre a água (a) ou de sua composição (b).

Para intervalo do VNIR-SWIR, os resultados alcançados com *endmembers* derivados de pixels extraídos da cena ASTER foram superiores àqueles obtidos com *endmembers* baseados em espectros de HCs e água medidos em laboratório. Os primeiros (**Fig. 13a**) possibilitaram a segregação de regiões com HCs diferenciados e

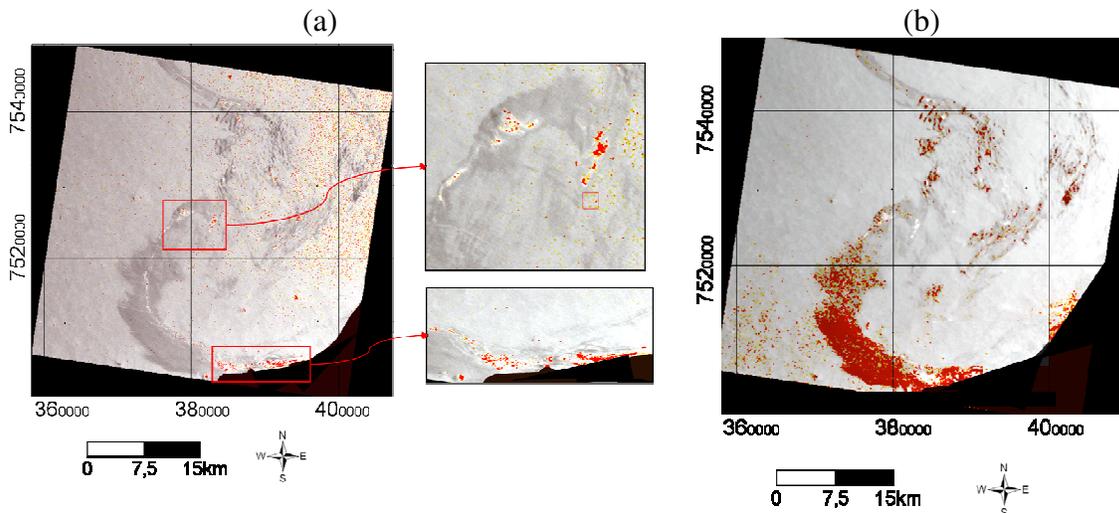
com diferentes espessuras. Entretanto, os resultados obtidos com os espectros de laboratório (**Fig. 13b**) foram bastante convenientes, na medida em que a variação espectral entre as regiões da exsudação foi ressaltada – nesse caso, indicando que a região mais próxima da fonte é aquela que concentra a assinatura espectral dominante de óleo leve e, portanto, é mais abundante nesse material. Essa variação mapeada é aqui interpretada como devida também a presença de HCs voláteis em maior quantidade próxima da fonte da exsudação. Tais HCs mais leves podem estar presentes no filme de óleo ou no ar próximo do oceano (e.g. Leifer *et al.* 2006).

Informações interessantes foram obtidas com o uso de *endmembers* de água + filme de óleo + emulsão óleo-água (**Figs. 14a e 14b**). Enquanto regiões próximas à fonte da exsudação foram mapeadas como de maior dominância de filmes de óleo, as regiões mais distantes foram mapeadas como de maior dominância de emulsões. Tal resultado é compatível com o observado *in situ* na área da exsudação por Cristina Bentz (comunicação verbal). Destaca-se que regiões ainda que distantes da fonte da exsudação, porém com espectros semelhantes, foram mapeadas como sítios onde predominam filmes de óleo e não de emulsão óleo-água.

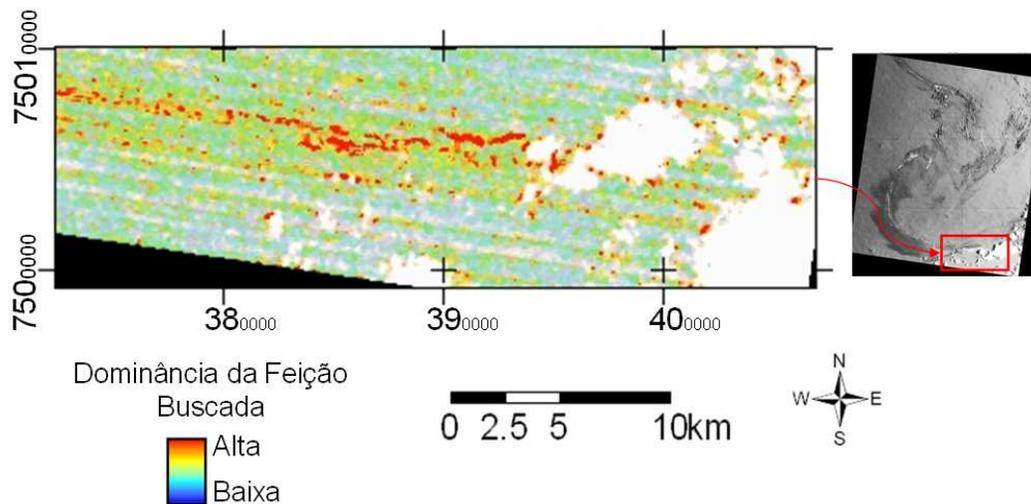
Para o intervalo TIR, as aproximações foram inferiores às obtidas com dados no intervalo VNIR-SWIR. O forte ruído presente nos dados TIR foi um impedimento para extração de informações sobre a mancha de óleo com um todo. Entretanto, resultados mais interessantes foram obtidos para a região próxima à fonte da exsudação e com óleo mais espesso. As classificações obtidas com *endmembers* derivados da própria cena e com *endmembers* medidos em laboratório são comparáveis. Cumpre destacar que enquanto as técnicas SAM e MTMF mostraram dificuldade na classificação de regiões com nuvens (nichos esbranquiçados na Fig. 14a), a LSU (**Fig. 14c**) as excluiu sem a necessidade de máscaras.

## 6. Discussões

Os mares estão sujeitos a numerosos fenômenos, muitos dos quais são materializados em imagens de sensoriamento remoto na forma de manchas escuras na superfície oceânica. Um dos desafios na interpretação dessas manchas escuras por métodos de detecção remota passiva é saber se tratam de feições de origem biogênica



**Fig. 14.** Mapas de classificação espectral obtidos pela técnica LSU considerando-se como *endmembers* espectros de (a) filmes de óleo sobre água e (b) emulsão óleo-água. Para efeito de visualização, os resultados foram codificados em pseudo-cor e sobrepostos a imagem da banda 1 do ASTER.



**Fig. 14c.** Resultado da classificação espectral pela técnica LSU com *endmembers* derivados de pixels da cena ASTER convertidos para emissividade.

ou petrogênica. Conforme postulado nesse estudo, as manchas de origem biogênica, por comumente estarem associadas a organismos fotossintetizantes, devem apresentar uma resposta espectral característica (picos de reflectância nos espectros visível-verde e infravermelho próximo e feição de absorção no espectro do visível-vermelho). As manchas de origem petrogênica, por sua vez, não apresentam feições espectrais distintas nessas bandas. Considerando-se esse modelo, foi possível demonstrar que o fenômeno observado na cena ASTER de Novembro de 2004, que materializou uma

mancha oceânica genericamente escura na costa do Rio de Janeiro, foi relacionado a uma exsudação de hidrocarbonetos. A ausência, em meio à mancha, de tons coloridos em composições coloridas utilizando-se bandas do sensor ASTER posicionadas no intervalo VNIR (o que indicaria a presença de organismos fotossintetizantes) permitiu chegar-se a tal conclusão. Soma-se a isso a forma discreta, limitada e alongada com que os filmes de óleo foram registrados sobre a superfície da água.

A detecção e caracterização de óleos sobre a água requerem conhecimento das condições ambientais da área, bem como da geometria (i.e. iluminação solar e de aquisição da cena), pois a aparência do óleo na superfície do oceano depende destes fatores. O simples pré-processamento da cena para o intervalo do VNIR-SWIR e cálculos considerando-se o declive médio quadrático, a geometria de imageamento e dados de iluminação solar, permitiram o entendimento da aparência do óleo para as nove bandas ASTER, bem como separadamente para as bandas 3N e 3B. Este tipo de processamento pode ser utilizado para avaliação da aparência do óleo sem que se tenha acesso visual à cena, facilitando, por exemplo, a seleção de imagens em amplos bancos de dados, como é o caso próprio ASTER. Ademais, explica possíveis não detecções de manchas ou de aparência diferenciada, uma vez que a causa destas variações não está relacionada ao hidrocarboneto na superfície do mar.

A classificação espectral para o intervalo do VNIR-SWIR-TIR mostrou que as três técnicas aqui aplicadas (SAM, MTMF e LSU) permitiram a detecção do óleo sobre a água com diferentes tipos de *endmembers*. Entretanto, os resultados obtidos com a *Linear Spectral Unmixing* foram superiores. Tal superioridade está relacionada ao funcionamento deste algoritmo que, diferente do MTMF e SAM, assume que a cena é composta apenas pelos *endmembers* indicados no processamento. No caso da cena escolhida, com cobertura marítima e com variações restritas a espectros de água ou HCs, tal premissa é válida e possibilitou resultados interessantes. A técnica SAM permitiu mapear as regiões com óleo e separar com segurança pixels de “água limpa” daqueles com “filmes de óleo” para ambos *endmembers*, mesmo em regiões com interferência da agitação do oceano. No entanto, a classificação do óleo de acordo com sua composição ou espessura relativa do filme de óleo foi possível apenas pelas técnicas *MTMF* e, principalmente, *Linear Spectral Unmixing*.

Para o intervalo do TIR, observa-se nos dados ASTER que a temperatura de brilho, temperatura cinética e emissividade são menores apenas para regiões com filme de óleo de maior espessura. Neste intervalo do espectro não foi possível o mapeamento das regiões em que o filme de óleo apresenta espessura menor. A classificação espectral dos dados ASTER com base nos algoritmos SAM, MTMF e LSU também foi executada para o intervalo do termal (8-12  $\mu\text{m}$ ). No entanto, os resultados são pouco robustos e em pouco superam a simples visualização ou combinação em RGB das bandas pré-processadas.

Assim, os dados ASTER no intervalo do termal devem ser avaliados com critério, principalmente em função da quantidade de ruídos presente e do desempenho limitado de algoritmos voltados ao cálculo da temperatura-emissividade em superfícies de baixo contraste de emissividade, tal como indicado por Coll *et al* (2007). Entretanto, os baixos relativos de emissividade e temperatura de brilho são condizentes com os dados previstos em laboratório e indicados no modelo teórico desenvolvido nessa pesquisa. Ademais, considerando-se que apenas filmes com espessuras superiores a valores entre 10 e 70  $\mu\text{m}$  (Trieschmann *et al.* 2001, Fingas & Brown 2007) ou 15  $\mu\text{m}$  (Lammoglia & Souza Filho 2009) são detectados por sensores ou em experimentos de laboratório, pode-se afirmar que, nas regiões mapeadas por emissividade, certamente o filme tem espessura superior a 15  $\mu\text{m}$ .

## **7. Conclusões**

As técnicas aqui aplicadas para caracterização da exsudação ocorrida em nov/2004 na Bacia de Campos (RJ) mostram que é possível, tendo como base central dados do sensor ASTER, excluir possibilidade de origem biogênica para a feição detectada. A partir de cálculos considerando a geometria do imageamento e condição de agitação do oceano é possível avaliar e explicar a aparência relativamente escura ou clara das feições, ainda que sem visualizá-las. Ademais, é possível prever em quais condições de imageamento o óleo aparecerá claro ou escuro.

Após pré-processamento, observou-se que a temperatura e emissividade do filme de óleo são inferiores às da água limpa, tal como indicado em experimentos de laboratório e na literatura existente. Adicionalmente, foi possível discriminar regiões

com filme de óleo de espessura superior a 15 µm. A análise espectral *LSU*, embora desenvolvida para dados hiperespectrais, foi aqui aplicada com sucesso aos dados ASTER. Essa técnica permitiu segregar regiões com água, com presença de filmes de óleo mais ou menos espessos, bem como de acordo com variações composicionais do óleo causadas pela perda de voláteis e/ou emulsão da água-óleo.

Considerando-se os resultados apresentados, avalia-se que este trabalho atingiu avanços positivos para caracterização e detecção de filmes de óleo sobre a água do mar, com base no uso dados ASTER e técnicas de processamento espectral. Estes resultados podem ser aplicados igualmente em outras áreas de estudo ou utilizados para planejamento de campanhas de monitoramento de exsudações.

## 8. Referências Bibliográficas

- Abrams M. & Hook S.J. 2002. *ASTER User Handbook - Version 2*, Jet Propulsion Laboratory, 135pp.
- Adamo M., Carolis G., Pasquale V., Pasquariello G. 2006. Oil Spill surveillance and tracking with combined use of SAR and Modis imagery: a case study. *IEEE*, 1319-1322p.
- Adams J.B., Smith, M.O., Johnson, P.E., 1986, Spectral mixture modeling: A new analysis of rock and soil types at the Viking Lander 1 site. *Journal of Geophysical Research*, **91**(B8): 8090-8112.
- Alley R. & Nilsen M.G. 1999. Algorithm Theoretical Basis Document for: Brightness Temperature Disponível em <http://trs-new.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/18629/1/99-2009.pdf> Acessado em set-2009.
- Alpers W. & Hühnerfuss H. 1989. The damping of ocean waves by surface films: a new look at an old problem. *Journal Geophysical Research*, **94**(C5): 6251–6265.
- Bentz C.B., Lorenzzetti J.A., Kampel M., Politano A.T., Lucca E.V.L. 2007. Contribuição de dados ASTER, CBERS, R99/SIPAM e OrbiSAR-1 para monitoramento oceânico – Resultados do Projeto FITOSAT. In: Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Florianópolis, Brasil, INPE, p. 3755-3762.
- Berry J.L. & Prost G.L. 1999. Hydrocarbon Exploration. In: *Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*. A.N. Rencz (Eds). 3ed., Vol 3. John Wiley & Sons, Inc., pp: 449-503.
- Berry 1997. Detecting and Evaluating on the Sea Surface. Pecten Internation Company. Internal Report, Houston, Texas.
- Berry J. 2006. Detection and Mapping of Marine Oil Slicks for Hydrocarbon Exploration. Apresentado na TNRIS GIS WORKSHOP, Março/2006, AUSTIN, TX.
- Beukelaer S.M. 2003. *Remote Sensing Analysis of Natural Oil and Gas Seeps on the Continental Slope of the Northern Gulf of Mexico*. Dissertação de Mestrado em Ciências. Texas A&M University, 117 pp.
- Blough N.V. & Green S.A. 1995. Spectroscopy Characterization and Remote Sensing of Non-living organic matter. In *The role of non-living organic matter in the Earth's carbon cycle*. Proc. Dahlem Conf. Wiley, p.: 23-45.
- Boardman J.W. 1989. Inversion of imaging spectrometry data using singular value decomposition. In: Twelfth Canadian Symposium on Remote Sensing, v. 4., pp. 2069-2072.
- Boardman J.W. 1992. SIPS User's Guide Spectral Image Processing System, Version 1.2, Center for the Study of Earth from Space, Boulder, CO. 88 pp.

- Boardman J. W. & Kruse F.A. 1994. Automated spectral analysis: A geologic example using AVIRIS data, north Grapevine Mountains, Nevada. In: *ERIM Tenth Thematic Conference on Geologic Remote Sensing, 10*. (Ann Arbor, Michigan: Environmental Research Institute of Michigan) pp. 407-418.
- Boardman J.W., Kruse F. A., Green R.O. 1995. Mapping target signatures via practical unmixing of AVIRIS data. In: *Summaries, Fifth JPL Airbone Earth Science*.
- Boardman J.W. 1998. Leveraging the High Dimensionality of AVIRIS Data for Improved Sub-Pixel Target Unmixing and Rejection of False Positives Mixture Tuned Matched Filtering. *AVIRIS Proceeding*, JPL Publication, pp.: 97-21.
- Buettner K.J.K. & Kern C.D. 1965. Determination of Infrared emissivities of terrestrial surfaces. *J. Geophysical Research* **70**:1329-1337.
- Cai G., Wu J., Xue Y., Wan W., Huang X. 2007. Oil Spill Detection from Thermal Anomaly Using ASTER Data in Yinggehai of Hainan, China. *IEEE*. 4244-1212, 898-900.
- CEDRE (Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution). 2004. Aerial Observation of Oil Pollution at Sea Operational Guide. 60p.
- Characklis W.G. & Cooksey K.E. 1983. Biofilms and microbial Fouling. *Ads. Applied Microbiol.*, **29**, 93-97.
- Clarke R.H. & Cleverly R.W., 1991. Petroleum seepage and post accumulation migration. In: W. A. England e A. J. Fleet, (eds.) *Petroleum Migration*. Geol. Soc. Sp. Publ., Geological Society of London, 59, pp.: 265-271.
- Coll C., Casealles V., Valor E. Niclós R., Sánches J.M., Galve J.M., Mira M. 2007. Temperature and Emissivity Separation from ASTER data for Low Spectral Contrast Surfaces. *Remote Sensing of Environment*. **110**:162-175.
- Cooksey K.E. 1981. Requirement for Calcium in adhesion of fouling diatom to glass. *Applied Environment Microbiol.*, **41**: 568-569.
- Cox C. & Munk W. 1954. Measurement of the roughness of the sea surface from photographs of the sun's glitter. *J. Opt. Soc. Am.*, **44**(11):838-850.
- Dias J.L, Scarton J.L, Esteves F.R., Carminatti M., Guardado L.R. 1990. Aspectos da Evolução Tectono-Sedimentar e a Ocorrência de Hidrocarbonetos na Bacia de Campos. In G.P.R Gabaglia and E.J. Milani (Eds). *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares* (p.333-360). Petrobras.
- Dierssen H.M., Zimmerman R.C., Bissett P.J. 2007. The Red Edge: Exploring high near-infrared reflectance of phytoplankton and submerged macrophytes and implications for aquatic remote sensing. American Geophysical Union, Spring Meeting, resumo #OS23H-04.
- Ducart D.F., Crósta A.P., Souza Filho C.R., Coniglio J. 2006. Alteration Mineralogy at the Cerro La Mina Epithermal Prospect, Patagonia, Argentina: Field Mapping, Short-Wave Infrared Spectroscopy, and ASTER Images. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **101**: 1010-1025.
- Earth remote sensing data analysis center (ERSDAC). 2001. *The Crosstalk Correction Software: User's Guide*. Mitsubichi Space Software Co. Ltd., 17 pp.
- Fingas F.M. & Brown C.E. 2000. Review of Oil Spill Remote Sensing. Presented at Spillcon 2000, Darwin, Australia.
- Fingas F.M. & Brown C.E. 2007. Oil Spill Remote Sensing: A Forensic Approach. In Wang Z & Stout S. (Eds) *Oil Spill Environment Forensics*, Ed Academic Press / Elsevier, p.: 419-447.
- Frew N.M., Nelson R.K., Johnson C.G. 1996. Sea Slicks: variability in chemical composition and surface elasticity. In M. Gate, H. Huhnerfuss and G. Korenowski. (Eds) *Marine Surface Films*, Ed. Springer Berlin Heidelberg New York, p.: 45-56.
- GEBCO NASA. 2002. National Aeronautics and Space Administration (NASA). NASA Earth Observation - Global Bathymetry. Disponível em <http://neo.sci.gsfc.nasa.gov/Search.html?group=28>. Consultado em Agosto de 2007.
- Gillespie A., Rokugawa S., Matsunaga T., Cothorn J.S., Hook S., Kahle A. 1998. A Temperature and Emissivity Separation Algorithm for Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) Images. *IEEE* **36**(4): 1113-1126.
- Goodman R. 2004. Oil on Water Sheens. Innovative Ventures (ivl) Ltd. Cochrane, Alberta. Disponível em <http://www.wcss.ab.ca/publications/documents/OILONWATERSHEENS.pdf>. Consultado em 19/ago/2007.

- Green A.A., Berman M., Switzer P., Craig M.D. 1988. A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **26**(1): 65-74.
- Grierson I.T. 1998. Use of Airborne Thermal Imagery to Detect and Monitor Inshore Oil Spill Residues During Darkness Hours. *Environmental Management* **22** (6): 905–912.
- Guardado L.R., Spadini A.R., Brandão J.S.L., Mello M.R. 2000. Petroleum system of the Campos Basin, In: M.R. Mello & B.J. Katz (eds.) Petroleum systems of South Atlantic margins: *AAPG Memoir* **73**:317-324.
- Hook S., Gabeu A.R., Green A.A., Kealy P.S. 1992. A Comparison of Techniques for Extracting Emissivity Information from Thermal Infrared Data for Geologic Studies. *Remote Sensing of Environment*. **42**:123-135.
- Hook S. J., Abbott E. A., Grove C., Kahle A.B., Palluconi F. 1999. Use of Thermal Infrared in Geological Studies. In: A.N. Rencz (Ed.) *Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*. 3ed., Vol 3, John Wiley & Sons, Inc., pp: 59-110.
- Huhnerfuss H. 2006. Basic physicochemical principles monomolecular sea slicks and crude oil spills. In M. Gate, H. Huhnerfuss and G. Korenowski (Eds) *Marine Surface Films*, Ed. Springer Berlin Heidelberg New York, p.: 21-35.
- Iwasaki A., Fujisada H., Akao H., Shindou O., Akagi S. 2001. Enhancement of spectral separation performance for ASTER/SWIR. *Proceedings of SPIE*, The International Society for Optical Engineering, 4486, p.: 42-50.
- Imspec. 2001. *ACORN User's Guide*. Analytical Imaging and Geophysics. Boulder, CO, USA, 64 pp.
- Kampel M., Lorenzetti C.L., Silva JR C.L. 1997. Observação por satélite de ressurgências na costa S-SE brasileira". In: *VII COCLAMAR*, Santos, SP. IO-USP, São Paulo, *Anais*, v.II, p.: 38-40.
- Kruse F.A., Lefkoff A.B., Boardman J.B., Heidebrecht K.B., Shapiro A.T., Barloon, P.J., Goetz A.F.H. 1993. The Spectral Image Processing System (SIPS) - Interactive Visualization and Analysis of Imaging spectrometer Data. *Remote Sensing of Environment*, **44**:145-163.
- Kyaw C.M. 2010. Anotações de Aula. Disponível em [HTTP://vsites.unb.br/lib/ce/microbiologia/index](http://vsites.unb.br/lib/ce/microbiologia/index). Acessado em abril/2010.
- Lammoglia T. & Souza Filho C.R. 2009. Detecção e classificação de exsudações de hidrocarbonetos off-shore por espectroscopia e sensoriamento remoto, Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR, Natal, RN.
- Leaver F. & Thomas O. 2006. Scene-Based Atmospheric Correction Methods for LWIR Hyperspectral Sensors. Thales Optronics, 3<sup>a</sup> EMRS DTC Technical Conference – Edinburgh, vB22.
- LeGuen Y.J.F., Brussieux M., Burkhalter R. 1987. "Real-time Processing of Oil Spill Remote Sensing Data," In *Proceedings of 1987 Oil Spill Conference*, API/USCG/EPA, Los Angeles, p.: 71-73.
- Lehr W. & Simecek-Beatty D. 2002. Review of Some Remote Sensing Application for Oil Spills. The Seventh OMISAR workshop on Ocean Models, Singapore, **3**:1-6.
- Leifer I., Roberts D., Margolis J., Kinnaman F. 2006. In situ sensing of methane emissions from natural marine hydrocarbon seeps: A potential remote sensing technology. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**: 509–522.
- Lima J.A.M. & Scofanno A.M. 1999. New oceanographic challenges in the Brazilian deepwater oil fields. In: *Offshore Technology Conference – OTC*, Houston, Texas.
- Lorenzetti J.A., M. Kampel, C.M. Bentz, A.R. Torres Jr. 2006. A Meso-scale Brazil current frontal Eddy: Observations by ASAR, RADARSAT-1 complemented with visible and infrared sensors, IN SITU data and numerical modeling. In *SEASAR*, Frascati, Italy, SP-613.
- Marszalek D.S., Gerchakov S.M., Udey L.R. 1979. Influence of substrate composition on 524 marine microfouling. *Appl Environ Microbiol*, **38**, 987-995.
- Matthews J. 2005. Stereo observation of lakes and costal zones using ASTER imagery. *Remote Sensing of Environment* **99**:16-30.
- Mello M.R., Koutsoukos E.A.M., Mohriak W.U., Bacoccoli G. 1994. Selected petroleum systems in Brazil, In L. B. Magoon and W.G.Dow (eds). *The petroleum system - From source to trap*, AAPG Memoir 60, pp.: 499–512.

- Melsheimer C. & Keong K.L. 2001. Sun Glitter in Spot Images and Visibility of Ocean Phenomena. 22<sup>a</sup> Asian Conference on Remote Sensing, Singapore.
- Milani E.J., & Araújo L.M. 2003. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. In L.A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti and J.H. Gonçalves (Eds.) *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. CPRM, Brasília, BR, pp. 541-576.
- Niclòs R., Valor E., Caselles V., Coll C., Sánchez J. M. 2005. In situ angular measurements of thermal infrared sea surface emissivity—validation of models. *Remote Sensing of Environment*, **94**(1): 83–93.
- Niclos R., Caselles V, Coll C., Valor E. 2007. Determination of sea surface temperature at large observation angles using an angular and emissivity-dependent split-window equation. *Remote Sensing of Environment* **111**: 107–121.
- Nicodemus E. 1965. Directional Reflectance and Emissivity of an Opaque Surface. *Applied Optics*, **4**(7): 747-773.
- Otremba Z. 2000. The impact on the reflectance in VIS of a type of crude oil film floating on the water surface. *Optics Express*, **7**(3): 129-134.
- Otremba Z. & Piskozub J. 2001. Modelling of Optical Contrast of an oil film on sea surface. *Optics Express* **9**(8): 441-416.
- Palluconi F., Hoover G., Alley R., Jentoft-Nielsen M. & Thompson T. 1999. An atmospheric correction method for ASTER thermal radiometry over land. ASTER algorithm theoretical basis document, revision 3 Pasadena, CA: *Jet Propulsion Laboratory*.
- Panova P.V. 2005. The Airborne Remote Systems for Offshore oils seepage detection. Scientific Conference “Space, Ecology, Safety” 10-13 junho 2005, Varna, Bulgária, p.: 236-241.
- QuickSCAT/ NOAA/ NESDIS. 2007. Disponível em <http://winds.jpl.nasa.gov/missions/quikscat/>. Consultado em nov/2007.
- Sabins F.F. 1996. Thermal Infrared Images. In F.F. Sabins (Ed) Third Edition *Remote Sensing Principles and Interpretation*. W.H. Freeman and Company. New York, p.: 135-175.
- Salisbury J.W., Walter L.S., Vergo N., D’Aria M. D. 1991. *Infrared (2.1-25um) Spectra of Minerals*. The John Hopkins University Press. Baltimore, Maryland, 267 pp.
- Salisbury J.W., M. D’Aria e Sabins Jr. F.F. 1993. Thermal Infrared Remote Sensing of crude oil slicks. *Remote Sensing of Environment*, **45**:225-231.
- Singer R.B. & McCord T.B. 1979. Mars: Large scale mixing of bright and dark surface materials and implications for analysis of spectral reflectance. In: Proceedings Lunar and Planetary Science Conference, 10th, p.: 1835-1848.
- Smith W.L., Knuteson R.O., Revercomb H.E., Feltz W., Howell H.B., Menzel W.P. 1996. Observations of the infrared radiative properties of the ocean—implications for the measurement of sea surface temperature via satellite remote sensing. *Bulletin of the American Meteorological Society*, **77**(1): 41–50.
- Stech J.L., Lorenzetti J.A., De Souza J.M.C., Araújo C.E.S. 1996. A mesoscale Brazil Current eddy observed through AVHRR images and current meter moorings”. In: *International Archives of Photogrammetry and Remote Sensing*. Vol. XXXI, Part B7. Vienna, p.: 650-653.
- Trieschmann O., Hunsänger Th., Barjenbruch U. B. 2001. A Multiple Remote Sensor System for the Aerial Surveillance of the North Sea and Baltic Sea. In: Fifth International Airborne Remote Sensing Conference, San Francisco, California, 17-20.
- Tseng W.Y. & Chiu L.S. 1994. AVHRR Observations of Persian Gulf Oil Spills. Proc. IGARSS’94 IEEE, vol. 2, p.: 779-782.
- USGS-NASA. Land Process Distributed Active Archive Center. Disponível em <http://lpdaac.usgs.gov/main.asp/> [http://lpdaac.usgs.gov/aster/ast\\_04/](http://lpdaac.usgs.gov/aster/ast_04/) [http://lpdaac.usgs.gov/aster/ast\\_08/](http://lpdaac.usgs.gov/aster/ast_08/). Acessado em fevereiro de 2008.
- Van der Piepen, H., Amann, V., Doerffer, R. (1991). Remote Sensing of Substances in Water. *GeoJournal*, **24**(1), 27-48.
- Williams A. & Lawrence G. 2002. The role of satellite seep detection in exploring the South Atlantic’s ultradeep water, In Surface exploration case histories: Applications of geochemistry, magnetics, and remote sensing, D. Schumacher and L. A. LeSchack (Eds.) AAPG Studies in Geology No. 48 and SEG Geophysical References Series No. 11, p.: 327–344.

Wilson W.H. & Kierfe D.A. 1979. Reflectance Spectroscopy of Marine Phytoplankton. Part2. A simple model of ocean color. *Limnol. Oceanogr.* **24**(4):673-682.

Winkelmann K.H. 2005. *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, 236 p.

Winter, W. R., Jahnert, R. J. and França, A. B. (2007). Bacia de Campos. In Milani J.E. (Ed.) *Boletim de Geociências da Petrobras* (v. 15, pp. 511-529). Petrobras.

Wu X. & Smith W.L. 1997. Emissivity of rough sea surface for 8-13  $\mu\text{m}$ : Modelling and verification. *Applied Optics*, **36**: 2609–2619.

Zeisse C.R. 1995. Radiance of the Ocean Horizon. *J. Opt. Soc. Am A.* **12** (9): 2022-2030.

# CAPÍTULO 7

# Processamento Espectro-Espacial de Dados de Sensoriamento Remoto (VNIR-SWIR-TIR) por Spectral Mixing Analysis e Redes Neurais para Caracterização de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Bacia do Tucano Norte (BA)

## Abstract

This study focus on the characterization of hydrocarbon microseepages in the northern Tucano Basin (Bahia State, Brazil), using geostatistical analysis of regional hydrocarbon geochemical data yielded from soil samples and digital processing of Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer imagery (ASTER/Terra satellite). A theoretical detection model was devised for the study in which gas anomalies (seeps) indicated by hydrocarbon geochemistry should spatially match a number of surface expressions such as the presence of bleached soil and rocks (i.e., reduction of  $Fe^{3+}$  to  $Fe^{2+}$ ), geobotanical markers and concentration of specific clays (kaolinite) and carbonates (siderite). These indirect evidences were employed for the application of remote sensing data and information extraction techniques in order to locate sites more favorable to host hydrocarbon seeps in the Tucano Basin. The ASTER data was processed through spectral mixing analysis (techniques commonly used for hyperspectral data; here adapted for multispectral data) and via a pioneer approach by means of three different neural network systems (Fuzzy Clustering, Radial Basis Functional Link Network and Probabilistic Neural Network). The results showed that several sites where the features predicted in the detection model concurred with geochemical anomalies were mapped. Other sites with similar characteristics but for which no geochemical data were available were also revealed. These sites are taken as new potential targets for the presence of seeps and oil reservoirs. The research demonstrated the excellent potential of ASTER data and alike and spectral-spatial methodologies for low-cost, onshore exploration of hydrocarbons in Brazil.

**Key words:** hydrocarbon microseepage, spectral mixing analysis, ASTER, neural network, Tucano Basin

1. Introdução.....	200
2. Área de Estudo.....	201
3. Modelo Teórico de Detecção.....	202
4. Materiais e Métodos.....	206
4.1. Dados de Geoquímica de hidrocarbonetos leves (gasometria).....	206
4.2. Dados Espectrais de Área de Microexsudação na Bacia do Tucano Norte.....	208
4.3. Dados do sensor ASTER/Terra.....	209
4.3.1. Pré-Processamento.....	209
4.3.2. Spectral Mixing Analysis (SMA).....	213
4.3.3. Classificação Espectro-Espacial por Redes Neurais.....	218
4.3.4. Validação dos Resultados.....	221
5. Resultados.....	222
5.1. Geoquímica & Geoestatística.....	222
5.2. Spectral Mixing Analysis.....	224
5.3. Classificação Espectro-Espacial por Redes Neurais.....	227
6. Discussões.....	227
7. Conclusões.....	230
8. Agradecimentos.....	231
9. Referências Bibliográficas.....	231

## 1. Introdução

Exsudações são escape naturais de hidrocarbonetos (HCs) tanto em terra (*on-shore*) como no mar (*off-shore*) a partir de uma fonte em sub-superfície. Estes escapes podem ser utilizados para exploração de petróleo, uma vez que cerca de 75% das bacias petrolíferas do mundo apresentam exsudações superficiais, exceto aquelas portadoras de selos evaporíticos ainda intactos e não fraturados (Clarke & Cleverly 1991, Clayton *et al.* 1991).

A despeito de não comprovarem economicidade de reservatórios, exsudações asseguram a presença de geração e migração de hidrocarbonetos. Por tal capacidade, exsudações foram responsáveis por diversas descobertas na história mundial, tais como em Cantarell, no Golfo do México. O uso de sensoriamento remoto (SR) na exploração permite visão sinóptica e avaliação de extensas áreas a baixo custo, principalmente quando comparado à sísmica e perfuração/perfilagem. Ademais, reduz a necessidade de trabalhos de campo, pois não requer presença de um geólogo em todos os locais sob avaliação.

Em escala regional, as imagens permitem derivação de feições estruturais e da paisagem, como lineamentos e rede de drenagem, além de informações espectro-mineralógicas. Em paralelo, dados de detalhe permitem o diagnóstico de feições espectrais ligadas a processos de microexsudação de hidrocarbonetos, que ocorrem geralmente ao longo de planos de falhas e sistemas de drenagens estruturalmente controlados. Estas informações podem ser integradas com interpretações de outras fontes, como dados geológicos, geoquímicos (e.g., gasometria), geofísicos (gravimetria, magnetometria, sísmica), com o objetivo de reconhecer áreas potencialmente favoráveis à ocorrência de hidrocarbonetos.

A Bacia do Tucano Norte (BA), em especial a região da Serra do Tonã, foi avaliada em pesquisas passadas quanto à ocorrência de microexsudações de hidrocarbonetos por geoquímica (Babinski *et al.* 1993) e por sensoriamento remoto, tanto em escala regional, como em escala de detalhe (Almeida-Filho *et al.* 2002, Lammoglia *et al.* 2007). Neste contexto, buscando uma melhor caracterização destas anomalias de hidrocarbonetos e avaliação do potencial de novas metodologias para reconhecê-las, o presente trabalho teve como objetivos a detecção de

microexsudações de hidrocarbonetos e a geração de mapas de prospectividade de óleo e gás na Bacia Tucano Norte. A detecção de hidrocarbonetos foi realizada através de um estudo geoestatístico de dados geoquímicos de superfície (gasometria) e o processamento digital de imagens das 14 bandas do sensor ASTER/Terra no intervalo do visível e infravermelho próximo (VNIR – visible and near infrared), infravermelho de ondas curtas (SWIR - shortwave infrared) e infravermelho termal (TIR - thermal infrared), através de *spectral mixing analysis* e classificação espectro-espacial por redes neurais.

## 2. Área de Estudo

A área de estudo está majoritariamente inserida na Bacia do Tucano Norte, no nordeste do Estado da Bahia, Brazil (**Fig. 1**). A Bacia apresenta altitude média de 400 metros, com destaque para o alto da Serra do Tonã (**Fig. 1c**), que representa um platô de extensão reduzida, com expressão topográfica entre 500 e 600 metros. Na Serra do Tonã, em particular, a drenagem apresenta distribuição radial (Rolim 1984).

Inserida no semi-árido do Nordeste Brasileiro, essa Bacia apresenta temperatura média de 26°C com precipitação média anual de 583 m m. Os máximos pluviométricos são registrados de Março a Maio e os mínimos de Setembro a Novembro (Almeida-Filho *et al.* 2002, Araújo e Rodrigues 2005). O solo é arenoso e pobre em humus. A vegetação é de natureza xenofítica, do tipo caatinga, caracterizada por árvores pequenas com caules finos e um número reduzido de folhas durante os períodos secos (Rolim 1984).

A Bacia do Tucano Norte representa um semi-graben que pertence ao rifte do Recôncavo-Tucano-Jatobá, formado durante os estágios iniciais da abertura do Atlântico sul no Cretáceo Inferior, como resposta à evolução de um braço abortado da ruptura continental. A orientação do rifte é N-NE, com terminação abrupta orientada a E-NE na sua porção norte (**Fig. 1**), que inclui a área de pesquisa (Barbosa & Dominguez 1996, Milani & Davison 1988, Magnavita *et al.* 2003). A estruturação da Bacia, com início no Cretáceo Inferior e término em torno de 112 Ma, se deu em três fases de sedimentação continental: pré-rifte, sin-rifte e pós-rifte.

A sequência pré-rifte inclui essencialmente depósitos fluvio-lacustres, *red beds* e arenitos fluviais-eólicos do Jurássico inferior (Magnavita 1990, Magnavita *et al.* 2003). A

sequência sin-rifte compreende folhelho lacustre (rochas fonte de óleo) e arenitos turbidíticos das Formações Candeias e Maracangalha, além de arenitos deltáicos da Formação Ilhas e *red beds* fluviais do Grupo Massacará (Magnavita 1992). A sequência pós-rifte compreende arenitos e siltitos fluviais e aluviais da Formação Marizal que cobrem discordantemente a sequência sin-rifte. A deposição dessa seção pós-rifte ocorreu numa bacia do tipo *sag* que teria extrapolado os limites atuais do rifte durante uma fase de subsidência térmica (Magnavita 1992). Sobre a Formação Marizal assenta-se a Sequência Tonã, caracterizada como do tipo depósito de barra de pontal, constituída por rios em estágio de transição de canais anastomosados para meandrantés (Rolim 1984).

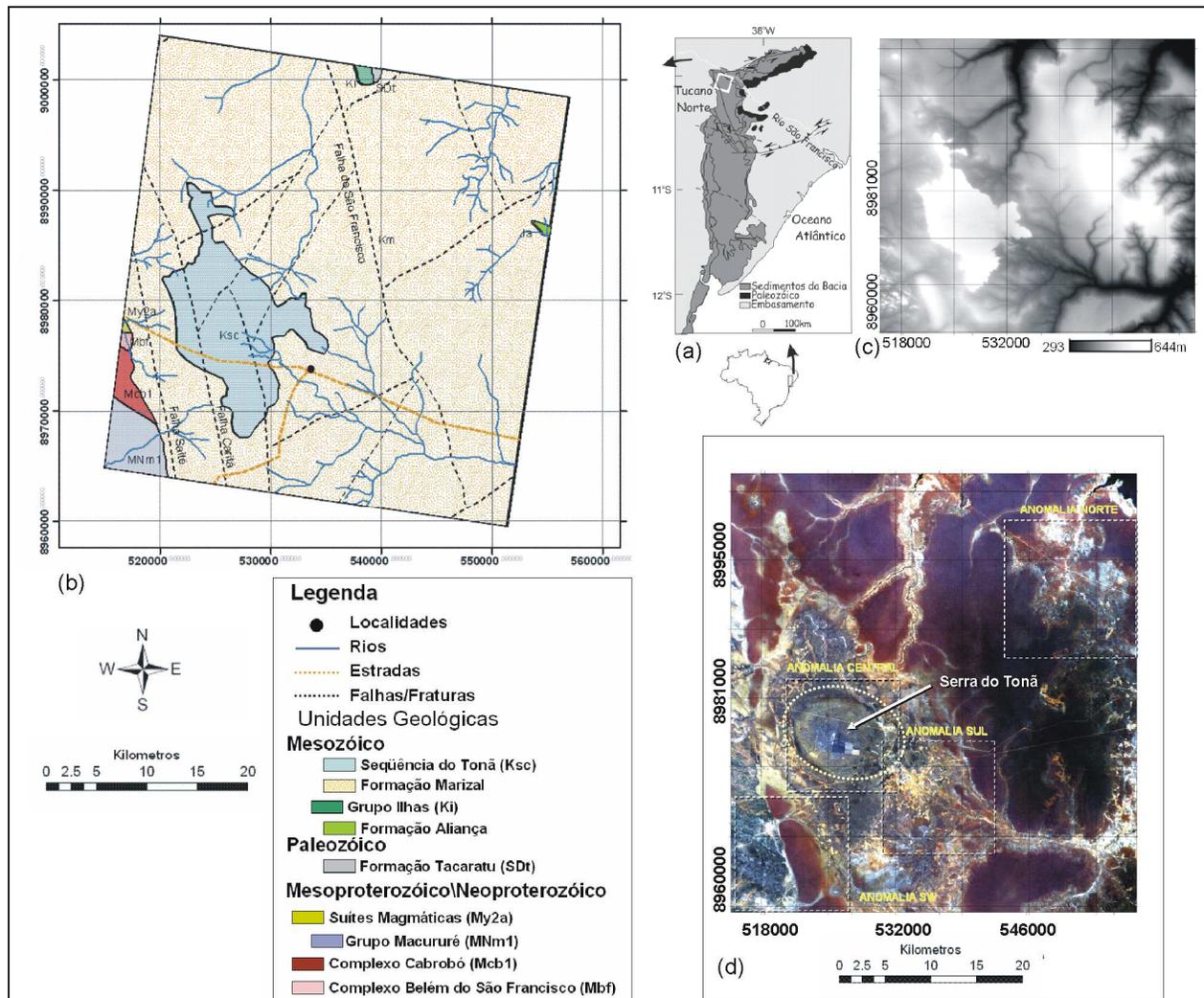
Os litotipos que afloram na área de estudo pertencem majoritariamente à bacia do Tucano Norte e estão compreendidos na Sequência do Tonã e Formação Marizal (**Fig. 1**). Subordinadamente, na porção sudoeste da área, ocorrem afloramentos de suítes magmáticas e gnaisses micaxistos, metagrauvacas, paragnaisses, migmatitos e ortognaisses do Grupo Macururê e do Complexo Belém do São Francisco. A Formação Marizal inclui conglomerados e arenitos conglomeráticos feldspáticos em sua base, além de intercalações irregulares e descontínuas de argilitos sílticos, calcários e folhelhos betuminosos. A Sequência do Tonã, depositada em conformidade sobre a Formação Marizal, representa uma sucessão de intercalações de arenitos e calcários silicificados (que formam o topo da sequência). Os calcilitos parcialmente metamorfisados da Sequência do Tonã são calcíticos, com textura micrítica bastante recristalizada e contém concentração de óxido de ferro e/ou manganês entre os planos de laminação (Rolim 1984, Barbosa & Dominguez 1996).

### **3. Modelo Teórico de Detecção**

A interação de hidrocarbonetos gasosos com o material da coluna estratigráfica gera, em superfície, uma ampla variedade de alterações de natureza física, química, mineralógica, botânica e microbiológica, entre as quais aquelas relacionadas a:

**(1) Bleaching.** O fenômeno de *bleaching* promove a descoloração de materiais limoníticos (rochas e solos) devido à atuação de soluções ácidas/redutoras que

facilitam a remoção do íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) presente nesses materiais (e.g., Donovan *et al* 1979,



**Fig 1.** Área de Estudo. (a) Localização e (b) mapa geológico (adaptado de Magnavita *et al.* (2003)). (c) Modelo Digital de Elevação do Shuttle Radar Topographic Mission (SRTM). (d) Imagem Landsat em composição colorida cor real (bandas 321, em RGB), com destaque para localização das anomalias de hidrocarbonetos denominadas central, sul, norte e sudoeste

1986, Oliveira 1998). Em muitos casos, o íon férrico pode ser convertido para íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e favorecer a formação de pirita, siderita e, eventualmente, jarosita (Schumacher 1996, Van der Meer *et al.* 2002, Everett *et al.* 2002). Este fenômeno pode ser detectado espectralmente: (i) pela mudança do comportamento espectral da rocha/solo na região do visível (VIS) do espectro eletromagnético (EEM) em função da perda do conteúdo de Fe férrico nesses alvos. A hematita, goethita e limonita têm respostas espectrais decrescentes da radiação vermelha para a radiação azul. Uma vez

que estes minerais tendem a ser removidos, observa-se um decréscimo acentuado do gradiente de reflectância no visível; **(ii)** pela mudança do comportamento espectral da rocha/solo em função da substituição de minerais portadores do Fe férrico (goethita, hematita) por minerais portadores de Fe ferroso (e.g., siderita).

**(2) Argilo-Minerais** A produção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e ácidos orgânicos resultantes da oxidação microbiana de hidrocarbonetos próximos à superfície gera um ambiente redutor e levemente ácido capaz de promover alterações diagenéticas de feldspatos para minerais do grupo das argilas, incluindo caulinita, illita e clorita (Schumacher 1996, Yang *et al.* 1998). A caulinita (Al<sub>4</sub>[SiO<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>) pode ser caracterizada espectralmente por suas duas duplas feições de absorção diagnósticas na região do SWIR, em 1,40-1,42 μm e 2,162-2,206 μm, além de feições de absorção acessórias em 2,312, 2,350 e 2,380 μm. O comportamento espectral característico de argilo-minerais pode aparecer mais realçado no solo em função do efeito secundário de *bleaching* – na medida em que o alto conteúdo de Fe-férrico é eliminado do solo, as feições de absorção de argilas neles contidas se tornam mais evidentes.

**(3) Carbonatos.** Carbonato diagenético e cimento carbonático estão entre as alterações mais comuns em ambientes com microexsudações de hidrocarbonetos, induzidas pela oxidação química e/ou conversão bacteriológica pela ação de hidrocarbonetos e gases associados (Klusman *et al.* 1992, Schumacher 1996). Carbonatos portadores de Fe ferroso (Fe<sup>2+</sup>) em sua estrutura (e.g., siderita), também ocorrem em ambientes de microexsudações de HCs, gerados a partir da solubilização do Fé-férrico presente em outros minerais e incorporação subsequente no carbonato (Van der Meer *et al.* 2002). O carbonato (CaCO<sub>3</sub>) pode ser detectado remotamente por suas feições espectrais no intervalo do SWIR ou TIR do EEM. No SWIR, os carbonatos podem ser caracterizados principalmente pela feição de absorção em 2,34 μm e, subordinadamente, por outras em torno de 1,87 μm, 2,0 μm e 2,5 μm. No TIR, em particular na janela atmosférica compreendida entre 8-14 μm, são observados mínimos de emissividade em torno de 11,2 μm devido às vibrações do íon CO<sup>-3</sup> (Salisbury *et al.* 1991).

**(4) Vegetação.** A cobertura vegetal é sensível à toxidez do solo por hidrocarbonetos e compostos associados. Tais alterações são comumente marcadas por uma ou mais das seguintes feições: (i) ausência de vegetação, principalmente aquela fotossinteticamente ativa ('vegetação verde'); (ii) variações na densidade da flora; (iii) presença de plantas indicadoras, (iv) variações na arquitetura do dossel; e (v) mudanças morfológicas nas espécies. Esses efeitos, somados ou não, influenciam na resposta espectral da vegetação, principalmente no que se refere àquela relacionada ao pigmento clorofila (com manifestações na região do VIS), a estrutura celular (com manifestações na região do NIR) e a quantidade de água na planta (com manifestações na região do SWIR) (Van der Meer *et al.* 2002, Souza Filho *et al.* 2008). Caracteristicamente, a vegetação sadia, fotossinteticamente ativa, apresenta curva espectral com forte absorção em 0,48  $\mu\text{m}$  e 0,660  $\mu\text{m}$  e pico de reflectância em 0,55  $\mu\text{m}$  (devido a pigmentos fotossintéticos como clorofila), além de um pico de reflectância em 0,75  $\mu\text{m}$  (controlado pela estrutura celular da folha) (Drury 2001). Entre essas duas regiões ocorre o 'red edge', entre o ponto de inflexão do visível vermelho até o platô do NIR. A vegetação sob estresse geoquímico induzido pela presença de hidrocarbonetos tem como característica espectral justamente o deslocamento do ponto de inflexão do 'red edge', seja para comprimentos de onda maiores ('red shift'), seja para comprimentos de onda menores ('blue shift'). Vários estudos (e.g., Schumacher 1996, Van Meer *et al.* 2002, Noomen *et al.* 2003, Noomen 2007) têm utilizado essa característica para a identificação remota de anomalias geobotânicas associadas com microexsudação de hidrocarbonetos. Teoricamente, não somente os pigmentos da planta são alterados em zonas sob estresse geoquímico, mas também a quantidade de água contida na planta.

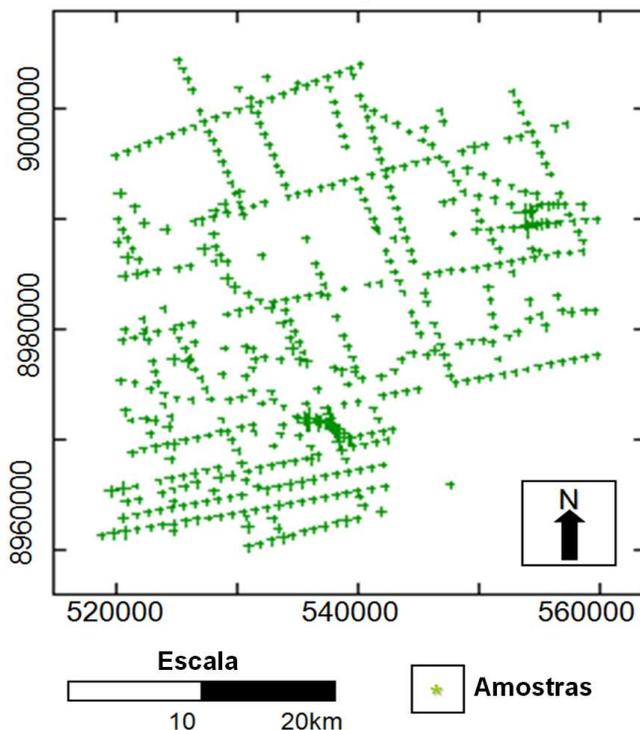
Nesse estudo, para efeito de simplificação, serão considerados alvos de interesse ideais: (i) áreas com alta concentração de hidrocarbonetos leves; (ii) áreas onde a vegetação fotossinteticamente ativa é ausente ou fortemente alterada; (iii) áreas onde superfícies ricas em Fe-férrico são ausentes ou pouco importantes; (iv) áreas onde a concentração de argilas é importante, particularmente em caulinita; (v) áreas com concentração de carbonatos, especialmente calcita e siderita.

#### 4. Materiais e Métodos

Para que a abordagem metodológica proposta pudesse ser desenvolvida, uma base de dados georreferenciada foi montada para uso integrado, visando à detecção remota de alterações tonais e mineralógicas em solos-rochas e anomalias na vegetação induzidas por microexsudação de hidrocarbonetos.

##### 4.1. Dados de Geoquímica de hidrocarbonetos leves (gasometria)

Dados de geoquímica de hidrocarbonetos leves são de grande importância em estudos como o proposto aqui. Para esse trabalho, conta-se com mais de seiscentas (>600) determinações de metano, etano, propano, butano e pentano em amostras de solo, coletadas a cerca de 1 metro de profundidade e espaçadas de 1 km (**Fig. 2**). As análises foram geradas pela PETROBRÁS, como resultado de um programa exploratório regional (Babinski *et al.* 1993).



**Fig 2.** Mapa base da área de estudo ilustrando a distribuição dos pontos de amostragem de solo para análises geoquímicas (gasometria).

Esses dados serão utilizados aqui de duas formas básicas: **(i)** como pontos de treinamento para a avaliação de assinaturas espectrais em imagens de sensoriamento, através de algoritmos que relacionem a quantidade de HCs numa dada área e a sua

relação espacial com dados de sensoriamento remoto; **(ii)** na aferição e validação dos resultados obtidos da interpretação dos dados remotos, visando comprovar se informações tonais, eventualmente discriminadas nas imagens, têm sua origem relacionada a processos de microexsudação de hidrocarbonetos. A estatística básica dos dados encontra-se na **Tabela 1**. O metano foi excluído do conjunto amostral durante o processamento para evitar a interferência eventual de metano ambiental.

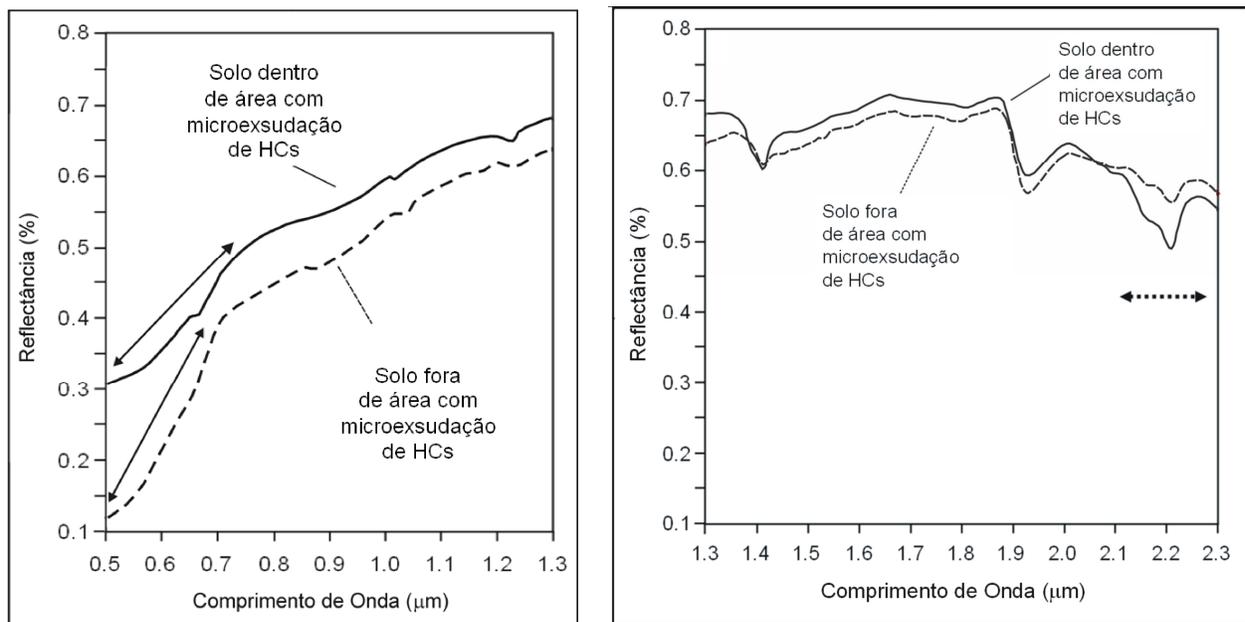
Estes dados gasométricos foram interpolados com o objetivo de avaliar a distribuição espacial das concentrações de hidrocarboneto em solo ao longo da área de estudo. O processamento partiu de um semivariograma experimental, que nada mais é do que uma função matemática utilizada para quantificar a correlação espacial de uma variável geológica. Em seguida, efetuou-se a modelagem do semivariograma para assegurar uma única solução para as equações normais e de erro médio quadrático (Isaaks e Srivastava 1989, Burnaman & Nithers 1995, Olea 1995). O modelo de variograma utilizado foi o esférico, uma vez que é o mais adequado para dados com grande variação em pequenas distâncias. Considerando a inexistência de tendência (ou deriva) dos dados, optou-se pela interpolação dos dados por krigagem ordinária. Este tipo de interpolação estima os valores dos nós da malha de forma que a diferença quadrática entre o nó da malha e os pontos circundantes seja consistente com o modelo de variograma. Ademais, os pesos são atribuídos de forma a minimizar a variância, assim eliminando erros de super ou sub-estimativas (Yamamoto 2001, Deustsch 2002). Por fim efetuou-se a validação cruzada para validação dos resultados.

**Tabela 1:** Estatística básica dos dados de gasometria

<b>Hidrocarboneto</b>	<b>Concentração Mínima (ppm)</b>	<b>Concentração Máxima (ppm)</b>	<b>Média</b>	<b>Variância</b>
Metano (CH <sub>4</sub> )	1.45	89.00	12.39	92.00
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.00	26.10	3.06	7.24
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.00	15.40	1.14	1.36
Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.00	8.20	0.55	0.76
Pentano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0.00	3.51	0.28	0.12
HCT (Hidrocarboneto Total)	1.45	140.90	17.73	208.75
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> (HCT – exceto metano)	0.00	51.90	5.11	22.50

#### 4.2. Dados Espectrais de Área de Microexsudação na Bacia do Tucano Norte

Sete amostras de campo foram coletadas dentro e fora da anomalia tonal Cacimba (anomalia sul), previamente descrita por Almeida-Filho *et al.* (1999). Em laboratório, foram efetuadas medidas espectrais destas amostras para a porção do VNIR-SWIR (350 a 2500 nm) com o espectrorradiômetro FieldSpec-Full Resolution da Analytical Spectral Devices (ASD). Os espectros resultantes destas medidas (**Fig. 3**) mostram: (i) o efeito de *bleaching* na porção do visível do espectro, com decréscimo acentuado do gradiente de reflectância entre o visível vermelho e o visível verde-azul; (ii) um realce dos *doublets* definidos em 1,4  $\mu\text{m}$  e 2,2  $\mu\text{m}$ , diagnósticos da caulinita, o que indica uma maior abundância relativa desse mineral no solo ou um aumento de sua cristalinidade (Pontual *et al.* 1997).



**Fig. 3.** Curvas de comportamento espectral de solos dentro e fora de área de microexsudação de hidrocarbonetos na bacia do Tucano Norte. **(a)** efeito de *bleaching* na porção do visível do espectro, com decréscimo acentuado do gradiente de reflectância entre o visível vermelho e o visível verde-azul. **(b)** maior abundância de caulinita (ou a presença de caulinita com maior cristalinidade) na zona com microexsudação de hidrocarbonetos, marcada pelo evidente *doublet* centrado em 2,2  $\mu\text{m}$  e pela profundidade maior das feições de absorção nessa região.

### **4.3. Dados do sensor ASTER/Terra**

O sensor ASTER apresenta três subsistemas de imageamento independentes que cobrem a porção do VIS-NIR do EEM com três bandas e resolução espacial de 15m; a porção do SWIR com seis bandas e resolução espacial de 60 metros; e a região TIR com cinco bandas e resolução espacial de 90 metros. Cada cena ASTER cobre uma área de aproximadamente 60 x 60 km. Os dados ASTER, circunscritos a uma imagem Landsat com órbita/ponto 216/66, foram coletados pelo sensor em 11 de abril de 2006 e requisitados na NASA em nível de processamento 1B (Abrams & Hook 2002).

#### **4.3.1. Pré-Processamento**

##### 4.3.1.1. Bandas do VNIR e SWIR

As bandas do SWIR do sensor ASTER são invariavelmente afetadas pelo efeito de cross-talk (Iwasaki *et al.* 2001). Esse problema é causado pelo erro aditivo de radiância devido ao re-direcionamento de radiação incidente, principalmente da banda 4 para as bandas 5 e 9, mas que afeta, de fato, todas as bandas do SWIR. Para minimização desse efeito, sobre os dados originais nível 1B, foi aplicado o algoritmo de correção do *cross-talk* disponibilizado pelo ERSDAC (2001). As bandas do SWIR foram também re-dimensionadas, por um fator de 100%, quanto a sua resolução espacial, de forma a atingirem a resolução espacial de 15 m das bandas do VIS-NIR.

A conversão dos dados ASTER em reflectância aparente na superfície, bem como a correção atmosférica da cena, foi feita utilizando-se o software *Atmospheric Correction Now* (ACORN), que envolve um cálculo da transferência radiativa baseada no modelo MODTRAN-4 (Imspec 2001). Para converter os dados para reflectância é necessária a estimativa do vapor d'água e visibilidade atmosférica (aerossóis) no momento da aquisição dos dados. Estes valores foram estimados a partir de dados do sensor MODIS, conforme método descrito em Souza Filho *et al.* (2008). A cena ASTER foi assim convertida para valores de reflectância aparente com base num modelo atmosférico tropical, 5 mm de vapor d'água e 80 km de visibilidade.

Previamente à classificação hiperespectral, visando evitar interferência ou mistura entre materiais, aplicou-se uma máscara para a vegetação construída com base no NDVI (*Normalized Difference Vegetation Index*) (Rouse *et al.* 1974). Este índice produz uma imagem que representa espacialmente a distribuição da vegetação predominantemente verde ou fotossinteticamente ativa com base na expressão  $(NIR-Red)/(NIR+Red)$ , onde NIR e Red equivalem, respectivamente, às bandas ASTER 3 e 2.

#### 4.3.1.2. Bandas do TIR

Os dados TIR adquiridos no nível 1B de processamento (valores de DN) foram convertidos para dados calibrados em radiância no sensor ( $W/m^2/sr/\mu m$ ) multiplicando-se os pixels das imagens pelos coeficientes de conversão de cada banda individual, extraídos do arquivo HDF da cena ASTER. Em seguida, os dados foram (i) corrigidos para efeitos atmosféricos e (ii) convertidos para emissividade.

##### **(i) Correção Atmosférica**

Na região do infravermelho termal a radiância medida no sensor pode ser expressa como:

$$L_m = \varepsilon L_{bb}(\lambda, T)\tau + (1-\varepsilon)L_{dwl}\tau + L_u \quad (\text{Eq 1})$$

onde,  $\varepsilon$  = emissividade do pixel;  $\tau$  = transmitância atmosférica;  $L_{dwl}$  = radiância espectral incidente sobre a superfície a partir da atmosfera (*downwelling*);  $L_u$  = radiância espectral de percurso ou radiância da atmosfera e do espalhamento que atingem o sensor (*upwelling*);  $L_{bb}(\lambda, T)$  = radiância do corpo negro, para um dado comprimento de onda, na temperatura de superfície do alvo (Hook *et al* 1992, Leaver & Thomas 2006).

O objetivo da correção atmosférica compreende a determinação dos termos  $L_u$ ,  $L_{dwl}$  e  $\tau$  para cálculo posterior da emissividade e/ou temperatura do alvo. Para tal utilizou-se o algoritmo *In-Scene Atmospheric Compensation (ISAC)* (Johnson 1998, Young 1998, Kaiser 1999). Este algoritmo compensa a transmissão atmosférica e radiação de percurso (*upwelling*), mas não a radiação incidente sobre a superfície

(*downwelling*). Além disso, o ISAC pressupõe que a atmosfera é uniforme ao longo de toda cena.

No processamento dos dados, o ISAC assume que, para um dado comprimento de onda, existem objetos na cena que têm emissividade igual a 1 (i.e. um corpo negro), tal como corpos de água ou vegetação. Estes objetos não precisam obrigatoriamente ter o comportamento de um corpo negro em todos os comprimentos de onda, mas ter um pico de emissividade em um comprimento de onda específico, tal como ocorre com o quartzo. Na prática, o processamento para correção atmosférica inclui os seguintes passos (Kirkland *et al.* 2002, Leaver & Thomas 2006):

(1) determinação do comprimento de onda que apresenta mais frequentemente a temperatura de brilho máxima. Ou seja, a temperatura aparente máxima observada assumindo-se que a emissividade da superfície é igual a 1, tal como um corpo negro. Este comprimento de onda passa a ser uma referência e somente os espectros que têm sua temperatura de brilho máxima neste comprimento de onda são utilizados pelo algoritmo.

(2) com base nestes espectros selecionados, os valores de referência de radiância do corpo negro para a temperatura de brilho (eixo X) versus a radiância medida pelo sensor para cada pixel (eixo Y) são plotados num diagrama de dispersão. Uma linha ( $ax+b=0$ ) é então ajustada para os pontos máximos do diagrama de dispersão, ponderando-se regiões com maior densidade de pontos. Nessa curva, o coeficiente angular refere-se à transmitância atmosférica ( $\tau$ ) e o coeficiente linear refere-se à radiância de percurso ( $L_u$  *upwelling*).

(3) Com base no diagrama de dispersão e na curva ajustada, para cada comprimento de onda (i.e. para cada banda), aplica-se a compensação atmosférica segundo a expressão:

$$L_{comp} = [L_{ncomp} - \text{coeficiente linear} / \text{coeficiente angular}] \text{ (Eq. 2)}$$

onde  $L_{comp}$  e  $L_{ncomp}$  referem-se à radiância compensada e não compensada, respectivamente.

## **(ii) Conversão dos dados de radiância para emissividade**

A radiância espectral de um corpo negro é dada pela função de Planck. Os materiais-avos comumente não funcionam como corpos negros perfeitos, mas podem ser avaliados através da emissividade, que nada mais é do que a habilidade do objeto de emitir radiação em relação a um corpo negro para uma dada temperatura. Para converter os dados de radiância para emissividade utilizou-se o algoritmo “alpha residuals”, que na prática inclui (Hook *et al.* 1992):

(1) Cálculo da radiância de um corpo negro com base na aproximação de Wien:

$$L_{ij} = C_1 / \lambda_j^5 \pi (e^{C_2 / \lambda_j T_i}) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda para a banda  $j$ ,  $T$  é a temperatura da superfície e  $i$  refere-se ao pixel.  $C_1$  e  $C_2$  são a primeira e segunda constantes de radiação, respectivamente.

(2) Cálculo dos logaritmos naturais da radiância da superfície [ $\ln L_{ij} = \ln \epsilon_{ij} + \ln C_1 - 5 \ln \lambda_j - \ln \pi - C_2 / \lambda_j T_i$ ] (Eq. 4).

(3) Multiplicação dos logs por  $\lambda_j$  com o objetivo de separar  $\lambda$  da informação de temperatura [ $\lambda_j \ln L_{ij} = \lambda_j \ln \epsilon_{ij} + \lambda_j \ln C_1 - 5 \lambda_j \ln \lambda_j - \lambda_j \ln \pi - C_2 / T_i$ ] (Eq. 5).

(4) Subtração da média dos logs por pixel somente para a porção da equação ponderada por  $\lambda$ . Isso exclui a informação da temperatura [ $a_{ij} = X_{ij} - X_i$ ] (Eq. 6); onde  $X_{ij}$  corresponde ao log ponderado pelo do comprimento de onda da radiância de Wien em cada pixel  $i$  e canal  $j$ ;  $X_i$  corresponde a média geométrica em todos os canais para os pixels  $j$  (um valor por pixel).

(5) O resultado final é a expressão  $a_{ij} = \lambda_j \ln \epsilon_{ij} - 1/6 \sum_{j=i}^6 \lambda_j \ln \epsilon_{ij} + K_j$  (Eq. 7), onde  $K_j$  é conhecido para cada banda. Com base nesta expressão, os valores de emissividade são então obtidos.

Os espectros de emissividade derivados pelo algoritmo *alpha residuals* apresentam a forma dos espectros de emissividade reais, mas têm média igual a 0. Assim, precisam ser re-escalados para comparação direta com espectros de emissividade medida ou de bibliotecas espectrais. Todavia, o algoritmo *alpha residual* oferece a vantagem de ter processamento independente para cada banda, diferentemente de outras técnicas comumente utilizadas (Hook *et al.* 1992).

#### 4.3.2. Spectral Mixing Analysis (SMA)

A SMA compreende a comparação entre a assinatura espectral de cada pixel da imagem, ou seja, de composição desconhecida, com a assinatura espectral de materiais de referência (*endmembers*). Os *endmembers* podem ser espectros de materiais (e.g. minerais) puros, espectros de misturas de materiais e/ou espectros extraídos de pixels da própria imagem, sejam de composição plenamente conhecida ou não. Muito embora desenvolvida para dados específicos, a SMA pode ser adaptada para dados multiespectrais de resolução espectral mais alta, como é o caso dos dados do ASTER, convertidos para reflectância (e.g. Souza-Filho *et al.* 2003). Neste trabalho, a SMA foi realizada com base em (i) *endmembers* derivados estatisticamente da própria imagem e (ii) *endmembers* de referência derivados de campo ou da própria cena, ambos de locais específicos de alta concentração de hidrocarbonetos determinados pela geoquímica. As etapas da classificação para as regiões do VNIR-SWIR e TIR separadamente estão sintetizadas nas **Figs. 4 e 5**, respectivamente.

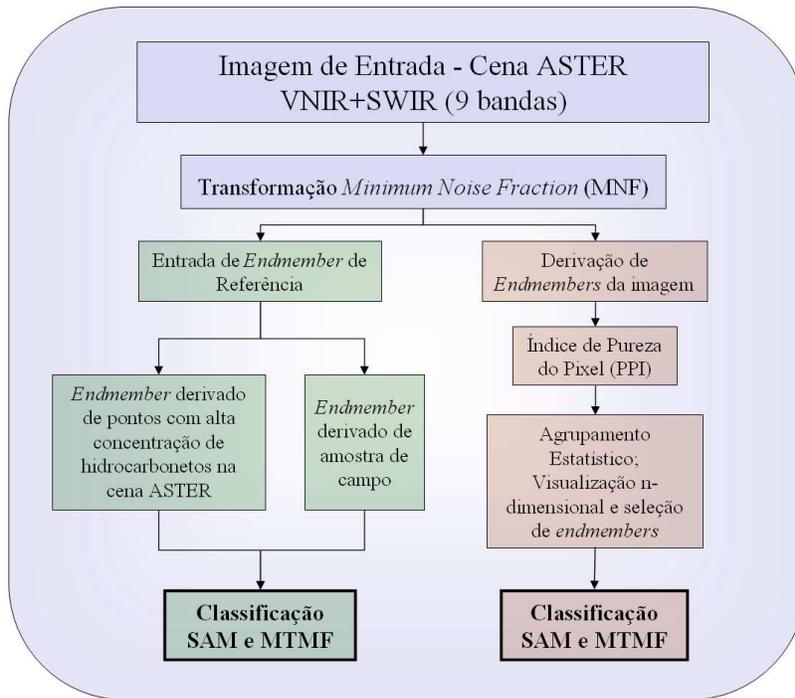
A classificação envolveu um procedimento semi-automático, baseado inicialmente no uso sequencial das técnicas *Minimum Noise Fraction* (MNF) (Green *et al.* 1988, Boardman & Kruse 1994), aplicadas às bandas do ASTER convertidas para reflectância ou para emissividade. A transformação MNF é uma versão modificada da APC, que segrega e equaliza o ruído nas componentes principais, produzindo dados decorrelacionados e organizados em ordem decrescente de variância. Os cálculos são baseados numa matriz de covariância estimada dos ruídos, extraída das bandas da própria imagem. Em seguida, para o caso das classificações com *endmembers* derivados estatisticamente da cena, utilizou-se a técnica *Pixel Purity Index* (PPI) para mapear os pixels mais puros e selecionar os *endmembers*. Esta técnica foi aqui aplicada em todas as imagens MNFs com maior variância. Os *endmembers* foram selecionados a partir da inspeção de espectros extremos de pixels extraídos pelo PPI e projetados como pontos num visualizador n-dimensional contendo os eixos das imagens MNFs de maior ordem. A rotação interativa dos eixos das imagens MNFs e a observação dos pixels mais puros no espaço n-dimensional permitiram a seleção de *endmembers* para serem utilizados nas etapas de classificação por *endmembers* derivados estatisticamente da cena.

A classificação propriamente dita, para todos os casos de endmembers e regiões do espectro (VNIR + SWIR e TIR), foi efetuada pelos algoritmos Spectral Angle Mapper (SAM) (Kruse *et al.* 1993) e Mixing Tuned Matched Filtering (MTMF) (Boardman *et al.* 1995, Boardman 1998). A técnica SAM compreende uma classificação supervisionada na escala do pixel, calculada com base na similaridade entre o espectro de cada pixel na imagem e os espectros de referência (*endmembers*). Os espectros são tratados como vetores no espaço, com dimensionalidade igual ao número de bandas da imagem. O algoritmo determina a similaridade entre dois espectros através do cálculo do ângulo entre os mesmos. Diferentemente de outras técnicas, este método é insensível a mudanças de brilho, uma vez que usa o ângulo entre vetores e não o comprimento dos vetores (Kruse *et al.* 1993).

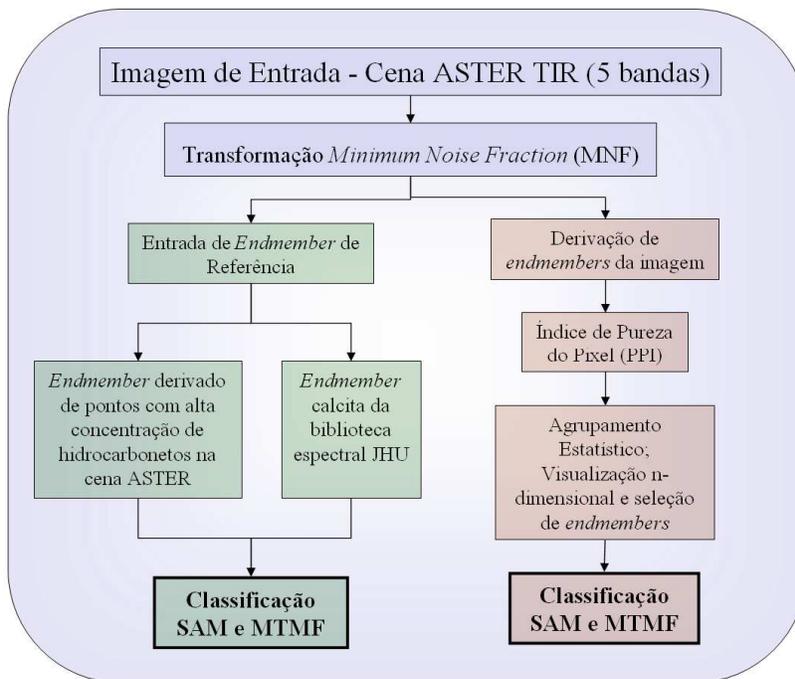
A técnica MTMF é uma classificação espectral na escala do subpixel, ou seja, é um algoritmo que procura nos pixels da imagem as abundâncias dos espectros de referência. Para tal, este algoritmo utiliza-se de uma “desmistura” parcial através de um filtro (*Matched Filtering*) de coincidência, que maximiza a resposta dos espectros de referência conhecidos (*endmembers*), ao mesmo tempo em que minimiza a contribuição de um *background* desconhecido. A reflectância em cada pixel da imagem é assumida como uma combinação linear da reflectância de cada material (ou *endmember*) presente no pixel; assim os resultados são fortemente dependentes dos *endmembers* selecionados. Essa técnica também avalia as improbabilidades (*infeasibility*), expondo os falsos positivos, pois os alvos mais similares aos *endmembers* são ranqueados com maiores valores no *Matched Filter Score* e baixos valores de improbabilidades (Boardman *et al.* 1995, Boardman 1998).

#### 4.3.2.1. Endmember VNIR-SWIR

A cobertura no VNIR e SWIR proporcionada pelo sensor ASTER permite o mapeamento de caulinita (e.g. Senna & Souza Filho 2007). A classificação das imagens ASTER buscando-se mapear a presença desse mineral foi feita com *endmembers* derivados de medidas de amostras coletadas no campo e a partir de *endmembers* derivados de espectros extraídos diretamente dos dados ASTER:



**Fig. 4.** Fluxograma das etapas seguidas para classificação espectral da cena ASTER com base nas bandas do VNIR-SWIR.



**Fig. 5.** Fluxograma das etapas seguidas para classificação espectral da cena ASTER com base nas bandas do TIR.

(i) *Classificação por endmember derivado de amostra de campo.* Um espectro representativo, obtido a partir da média dos espectros derivados de amostras de campo coletadas no centro da anomalia sul (**Fig.1**), foi re-amostrado para a resolução espectral do ASTER (**Fig. 6a**). Quando comparado à biblioteca espectral do USGS, re-amostrada na mesma resolução, esse espectro médio apresentou feições diagnósticas da caulinita no SWIR, a despeito de feições de interferência de outros materiais na porção do VNIR.

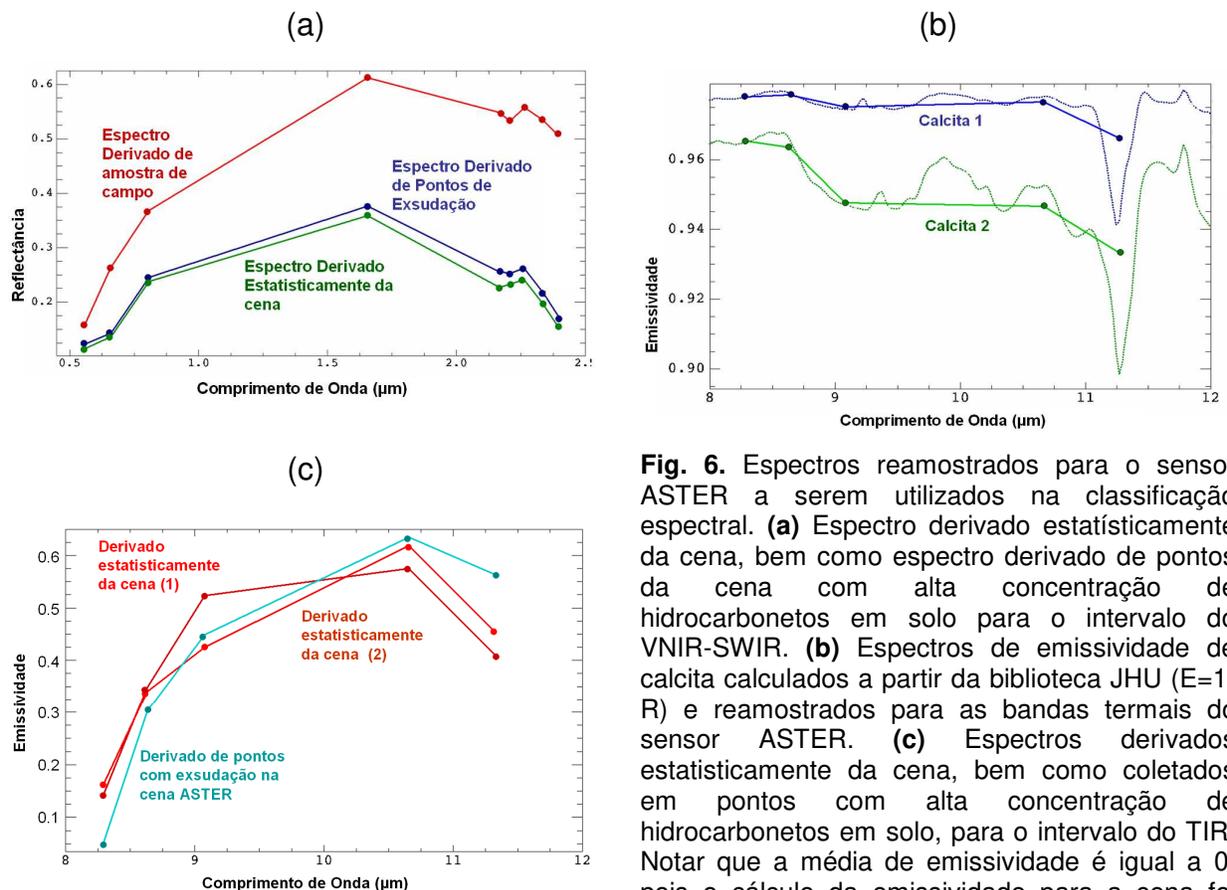
(ii) *Classificação por endmember derivado estatisticamente da imagem ASTER.* Para seleção dos endmembers aplicou-se os métodos *Minimum Noise Fraction Transform* (MNF) e *Pixel Purity Index* (PPI). Visando mapeamento da caulinita, os espectros foram selecionados pela feição marcante de absorção na banda 6 do sensor ASTER (centrada em 2,2  $\mu\text{m}$ ), aliada à feição de absorção subordinada na banda 5 (centrada em 2,16  $\mu\text{m}$ ) (**Fig. 6a**). Foram selecionados alguns espectros de referência (ou classes) de modo a assegurar que todos os tipos e/ou cristalinidade de caulinita presentes na área de estudo fossem avaliados e incluídos nos resultados.

(iii) *Classificação por endmember derivado de pixels ASTER espacialmente correlacionados à alta concentração de hidrocarbonetos (>30 ppm) determinados pela geoquímica.* O espectro de referência foi discriminado a partir da média da resposta espectral de pontos com alta concentração de hidrocarbonetos na cena ASTER. Na **Fig. 6a** nota-se que esse espectro médio é também similar ao espectro derivado de amostra de campo coletada no centro da anomalia sul, ambos análogos aos espectros de caulinita da biblioteca do USGS.

#### 4.3.2.2. Endmembers TIR

Na região do infravermelho termal do EEM o sensor ASTER oferece cinco bandas entre 8 e 12  $\mu\text{m}$ , o que permite a identificação de carbonatos. A classificação dos dados ASTER buscando mapear a distribuição espacial desse mineral na cena foi feita a partir de *endmembers* derivados estatisticamente da cena e *endmembers* de referência:

(i) *Classificação por endmember de calcita da biblioteca do JHU.* A biblioteca Johns Hopkins University (JHU) (Salisbury *et al.* 1991) oferece dados de reflectância bicônica de inúmeros minerais para o intervalo de 2,08 a 2,5  $\mu\text{m}$ . Deve-se considerar, no entanto, que estes espectros podem ser utilizados apenas para comparações qualitativas, uma vez que os dados são de reflectância bicônica e não de reflectância direcional hemisférica. Os dados de reflectância da calcita desta biblioteca foram convertidos para emissividade com base na lei de Kirchhoff ( $E=1-R$ ) (Nicodemus 1965). Os espectros de emissividade de calcita, tanto completo como reamostrado para as bandas do sensor ASTER, estão ilustrados na **Fig. 6b**. Nota-se que o mínimo de emissividade em 11,2  $\mu\text{m}$ , característico dos carbonatos, é preservado pela banda 14 do ASTER.



**Fig. 6.** Espectros reamostrados para o sensor ASTER a serem utilizados na classificação espectral. **(a)** Espectro derivado estatisticamente da cena, bem como espectro derivado de pontos da cena com alta concentração de hidrocarbonetos em solo para o intervalo do VNIR-SWIR. **(b)** Espectros de emissividade de calcita calculados a partir da biblioteca JHU ( $E=1-R$ ) e reamostrados para as bandas termais do sensor ASTER. **(c)** Espectros derivados estatisticamente da cena, bem como coletados em pontos com alta concentração de hidrocarbonetos em solo, para o intervalo do TIR. Notar que a média de emissividade é igual a 0, pois o cálculo da emissividade para a cena foi efetuado com o algoritmo "alpha residuals" Os pontos destacados nas curvas representam as bandas do sensor ASTER.

(ii) *Classificação por endmember derivado estatisticamente da própria imagem visando mapeamento de calcita (Fig. 6c)*. Os métodos MNF e PPI foram aqui também utilizados para seleção dos endmembers. Os espectros foram selecionados pela semelhança com o espectro de calcita, ou seja, com feição aguda marcante em 11,2  $\mu\text{m}$ , correspondente à banda 14 do ASTER.

(iii) *Classificação por endmember derivado de pixels ASTER espacialmente correlacionados a alta concentração de hidrocarbonetos (>30 ppm) determinados pela geoquímica*. Os espectros extraídos de pixels da imagem ASTER que se superpõem a áreas de alta concentração de hidrocarbonetos apresentam um mínimo de emissividade em 11,2  $\mu\text{m}$  (Fig. 6c), típico da calcita. Cumpre destacar que o algoritmo *alpha residuals* utilizado para derivar emissividade da cena preserva a forma do espectro, mas não os valores reais de emissividade dos materiais que compõem o pixel.

#### **4.3.3. Classificação Espectro-Espacial por Redes Neurais**

Redes neurais representam sistemas computacionais dirigidos pelos dados, paralelos, distribuídos e inspirados no raciocínio humano. As unidades de processamento que o compõem são dispostas em uma ou mais camadas e interligadas por conexões (links) associadas a pesos indicativos da força de cada conexão com o objetivo de reconhecer padrões ocultos nos dados. Neste trabalho, a classificação digital por redes neurais teve por objetivo reconhecer padrões em pixels da cena ASTER, considerando a resolução espectral de 14 bandas e a resolução espacial de 15 metros, de modo integrado ou individual, utilizando-se dados brutos ou pré-processados. Esta classificação permite uma análise integrada dos dados do VNIR-SWIR e do TIR. Ademais, possibilita o reconhecimento de padrões ocultos em conjuntos de dados que podem ser imperceptíveis visualmente ou às técnicas estatísticas tradicionais, particularmente quando as feições do espaço têm características complexas e a fonte de dados tem diferente distribuição estatística (Brown *et al.* 2000, Nóbrega & Souza-Filho 2003).

Na prática, para classificação por redes neurais, utilizou-se o programa GeoXplore (Looney & Yu 2000), que trabalha em combinação com o software ArcSDM ([www.ige.unicamp.br/sdm/](http://www.ige.unicamp.br/sdm/)) e ArcGIS e seus três sistemas de treinamento e classificação de dados: *Agrupamento fuzzy* (não-supervisionado), *Radial Basis*

*Functional Link Network* (RBFLN) e *Probabilistic Neural Network* (PNN) (supervisionados). As etapas seguidas para o processamento com as redes neurais estão ilustradas na **Fig. 7**. Inicialmente as bandas do SWIR e do TIR do sensor ASTER foram redimensionadas para 15 metros. Áreas de estudo com dimensões inferiores a 40 km<sup>2</sup> foram selecionadas para estudo com o objetivo de acelerar o processamento.

Os dados de gasometria de hidrocarbonetos leves (ie., etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) e pentano (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)) foram utilizados como pontos de treinamento. Com o objetivo de dar pesos iguais aos gases, estes dados foram fuzzificados por uma função de pertinência linear e, em seguida, somados (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>). A pertinência reflete o grau de confiança da hipótese ou preposição, ou seja, na definição de anomalia ou não-anomalia baseado nas concentrações dos gases (Looney & Yu 2000, Nóbrega & Souza-Filho 2003).

O valor médio de concentração de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> foi utilizado como limite (*cut-off*), de forma que os pontos com concentração acima e abaixo deste valor foram considerados “anomalias” e “não-anomalias”, respectivamente. Em seguida, fez-se novamente a fuzzificação dos dados, todavia separadamente para os pontos de “anomalia” e “não anomalia”. Para valorizar os pontos com concentração mais alta de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, a função de pertinência **Large** foi aplicada aos dados de anomalia. No caso das não-anomalias, para valorizar os pontos com menor concentração de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, aplicou-se a função de pertinência **Small** (Bonham-Carter 1994).

$$\text{Função Large: } \mu(x) = 1/[1+(c/f_2)^{-(f_1)}] \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{Função Small: } \mu(x)=1/[1+(c/f_2)^{(f_1)}] \quad (\text{Eq. 8})$$

onde c representa a concentração de hidrocarbonetos, (f<sub>1</sub>) representa o espalhamento da distribuição ou gradiente da curva escolhido e f<sub>2</sub> refere-se ao ponto médio do intervalo de valor de pertinência fuzzy.

#### 4.3.4.1. Fuzzy Clustering

Este sistema de classificação por redes neurais não-supervisionadas de processamento rápido e não utiliza pontos de treinamento, pois o agrupamento é feito exclusivamente a partir dos dados. O próprio sistema auto-organiza os dados em classes com valores similares e um vetor tipo protótipo é computado para cada classe.

Quando um vetor de atributos desconhecido é colocado no sistema, o mesmo é atribuído a uma classe com o protótipo mais próximo. A saída é, na verdade, uma medida da possibilidade de um determinado vetor de entrada pertencer à determinada classe. Assim, trata-se de um bom método para ser utilizado quando as classes dos grupos se enquadram nos círculos de raios fixos, uma vez que esse agrupamento é imune a anomalias numéricas (Looney & Yu 2000). Deste modo, a determinação do limiar para fusão dos agrupamentos é uma das etapas mais importantes do processamento.

#### 4.3.4.2. Radial Basis Functional Link Network -RBFLN

O RBFLN é um sistema de redes neurais que tende a funcionar de forma mais precisa e eficiente do que outras redes similares, particularmente para situações em que se busca o mapeamento de componentes não - lineares. Esse sistema requer pontos de treinamento e opera com uma camada de entrada, uma intermediária e outra de saída. Na camada intermediária, cada vetor 'v' proveniente da camada de entrada é associado a uma função gaussiana de base radial. Os vetores desconhecidos são classificados de acordo com sua distância do centro da função, ou seja, do vetor conhecido. Assim, os vetores a serem classificados, e que estejam a distâncias iguais do centro, apresentam o mesmo valor. Esta associação se dá pela expressão:

$$y_m = f_m(x^{(q)}) = \exp[-\|x^{(q)} - V_{(m)}\|^2 / 2\sigma^2] \quad (\text{Eq. 9})$$

onde 'x' refere-se aos vetores de entrada, 'm' aos clusters e 'σ' ao raio da função radial. Na camada de saída, uma vez que os pesos já foram ajustados, os dados são combinados através de média ponderada pela seguinte expressão:

$$Z^{(q)} = (1/m) \sum_{m=1, m} W_{mj} y_m^{(q)} + b_j \quad (\text{Eq. 10})$$

onde  $b_j$  é uma medida de desvio necessária para a conversão dos dados de saída.

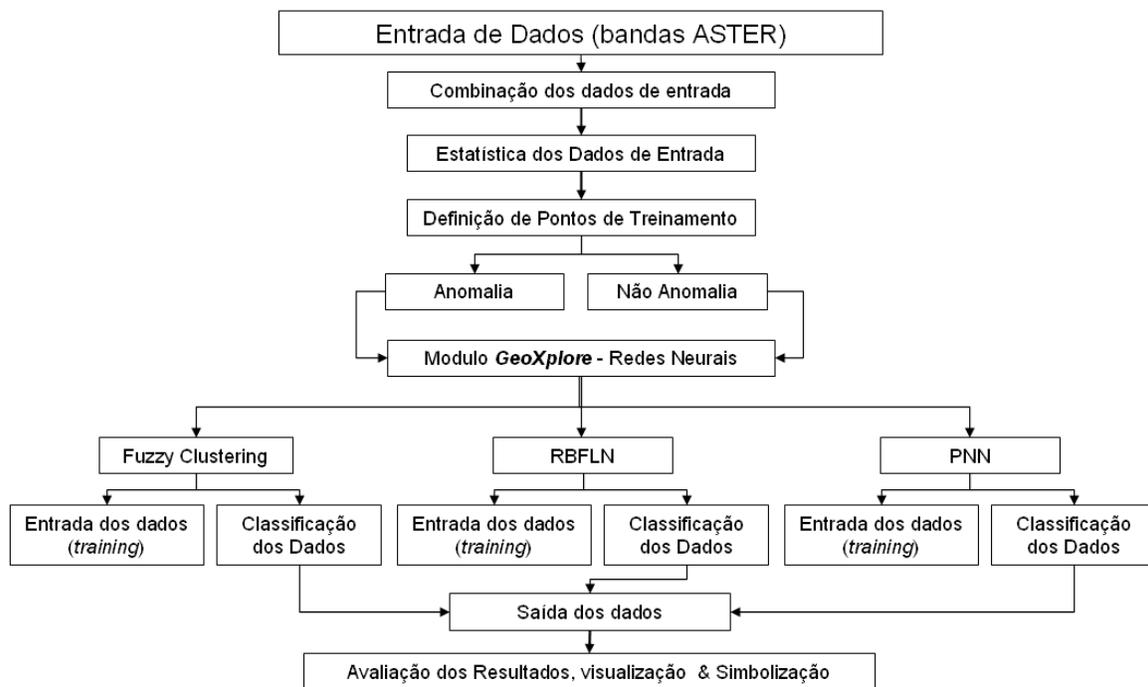
#### 4.3.4.3. Probabilistic Neural Networks (PNN)

Esse sistema de classificação também é do tipo supervisionado e contém três layers de processamento. A camada intermediária inclui os "nós" que representam funções gaussianas centradas nos vetores de entrada associados às classes. O cálculo

de cada gaussiana centrada nos  $x(p)$  vetores de entrada da classe é feito através da seguinte expressão:

$$g(x) = [(1/\sqrt{2\pi\sigma^2})] \exp\{-\|x-x^{(p)}\|^2/2\sigma^2\} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde 'σ' refere-se a metade da distância entre os vetores de entrada na mesma classe, 'p' representa o número de vetores de entrada para uma classe específica. Todas as gaussianas em uma classe alimentam, com seus valores de função, o mesmo nó do *layer* de saída (Looney & Yu 2000, Looney 2002). No nó de saída, todas as gaussianas da respectiva classe são somadas e compõem a função de densidade de probabilidade.



**Fig. 7.** Fluxograma das etapas seguidas para classificação espectro-espacial por redes neurais.

#### 4.3.4. Validação dos Resultados

Para avaliação da acurácia e validação dos procedimentos acima descritos, os resultados de cada método foram confrontados com informações de campo, que neste caso correspondem aos pontos com medidas de gasometria em solo.

##### (i) Validação da spectral mixing analysis

A validação destes resultados foi efetuada pelo erro de omissão em relação aos pontos de treinamento. O erro de omissão representa a quantidade de pixels que

contém a feição buscada (anomalia gasométrica), porém não foram discriminados pela SMA. Este erro é descrito entre 0 e 1 pela equação:  $E_o = [1 - (C_c/C_r)]$ , onde  $C_c$  é o número de células compatíveis entre a classificação e a realidade e  $C_r$  é o número de células total de realidade (pontos de treinamento) (Jensen 1996).

*(ii) Validação dos resultados obtidos por Redes Neurais*

Para avaliação da acurácia destes resultados é necessária a avaliação do posicionamento dos pontos de treinamento (i.e. gasometria) em relação à prospectividade para porções (ou classes) da área de estudo. Na prática, esta comparação foi feita com o auxílio de gráficos da prospectividade versus a frequência de área acumulada, onde a frequência de área acumulada engloba porções (ou classes) de menor para maior prospectividade. A estes gráficos, foram acrescentados os pontos de treinamento para avaliar se a área que os compreende foi classificada como favorável ou não (Sawatzky *et al.* 2007, Leite & Souza Filho 2009).

Para o caso das redes neurais não basta avaliar apenas a prospectividade de porções que compreendem os pontos de treinamento, uma vez que os mesmos foram utilizados como guias para a classificação. Assim, além dos pontos de treinamento, deve-se separar alguns pontos sabidamente anômalos para validação dos resultados. Neste trabalho, além dos pontos de treinamento de validação das anomalias, foram utilizados também pontos de treinamento e de validação de não-anomalias. Deste modo, os bons resultados tendem a mostrar os pontos de treinamento e validação das anomalias em regiões de alta prospectividade, enquanto os pontos de treinamento e validação de não-anomalias tendem a se concentrar nas áreas de baixa prospectividade à acumulação de hidrocarbonetos.

## **5. Resultados**

### **5.1. Geoquímica & Geoestatística**

A krigagem, método de interpolação que reduz os valores máximos e minimiza a variância, permitiu a avaliação das anomalias mais expressivas na área. Para todos os gases estudados ( $C_2$ - $C_5$ ) e medidos *in situ* são observadas duas anomalias significativas: a “anomalia N” e a “anomalia S”. Há ainda uma anomalia mais suave, a sudoeste da área de estudo (“anomalia SW”). Ao observar os resultados sobrepostos ao mapa geológico ou à imagem ASTER, nota-se que as regiões anômalas estão

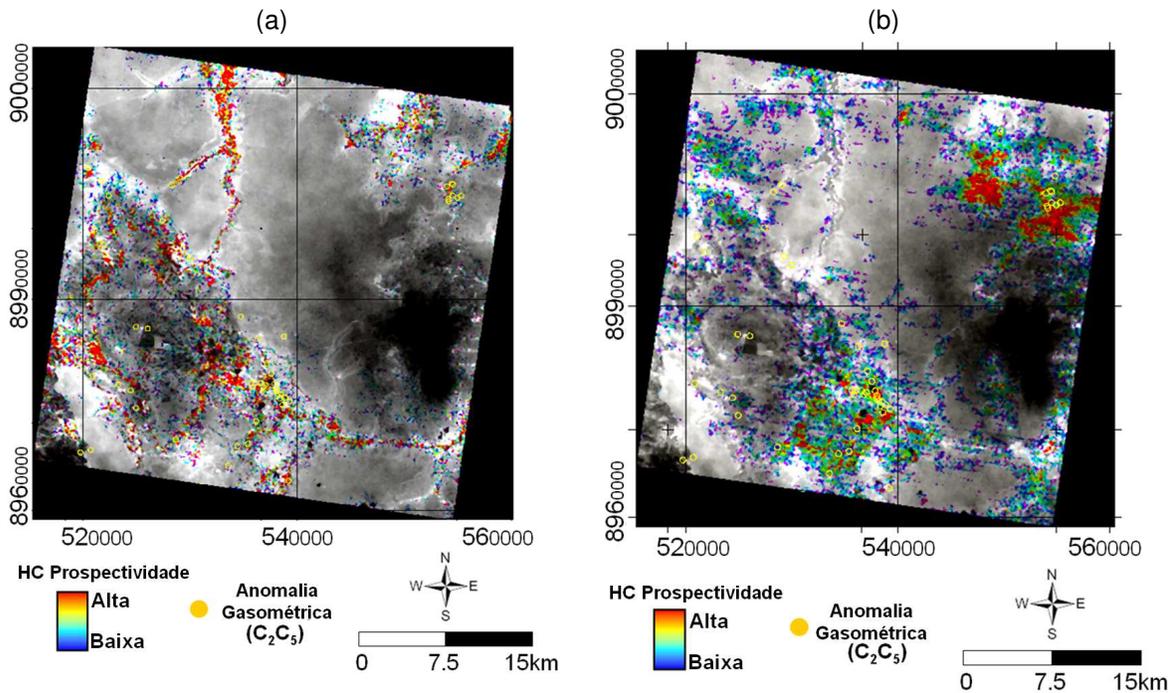


Filho *et al.* (2002) mostram falhamento em subsuperfície sob o topo da Serra do Tonã. Este falhamento pode não só ter rompido a camada carbonática da Sequência do Tonã, que eventualmente sela exsudações, mas também ter funcionado como conduto para a migração dos gases.

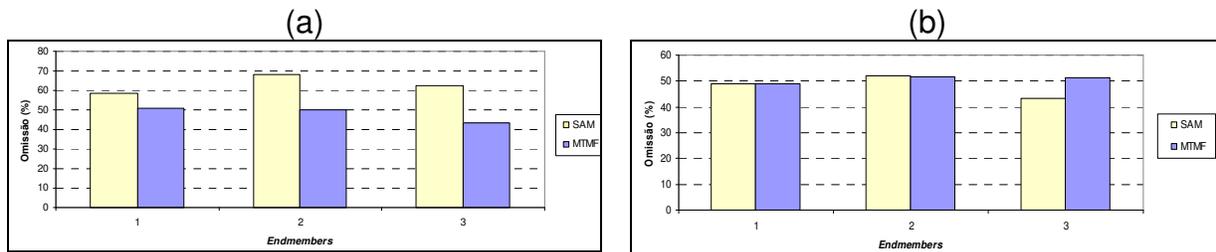
As diferenças da distribuição espacial de concentrações dos gases mais leves (i.e. etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ) e butano ( $C_4H_{10}$ )) podem ser mais facilmente notadas pelas **Figs. 8b e 8c**, que são composições coloridas em RGB de mapas desses três gases. Os gases mais leves migram mais facilmente e podem fazê-lo como uma pluma amorfa, sem necessidade de “caminhos” de maior porosidade para alcançarem a superfície. Deste modo, gases mais leves têm mais chance de terem expressão superficial indicativa do posicionamento dos reservatórios em sub-superfície (verticalmente abaixo), o que torna a anomalia N (norte), composta majoritariamente por etano e propano, particularmente interessante.

## **5.2. Spectral Mixing Analysis**

Após discriminação e seleção de três diferentes *endmembers*, tanto para o VNIR-SWIR como para o TIR, efetuou-se a SMA pelas técnicas SAM e MTMF. As áreas classificadas foram coloridas artificialmente. As cores indicam a “força” da assinatura dos *endmembers* selecionados (i.e. pontos de exsudação, caulinita, calcita). Assim, as cores “azul” e “vermelho” são traduzidas como alta e baixa prospectividade, respectivamente, para presença de hidrocarbonetos no solo. Em seguida, estas imagens foram transformadas para o espaço de cores HSI (*hue (matiz)*, *saturation (saturação)* e *intensity (intensidade)*), onde a imagem MNF 1 foi utilizada como intensidade. Os resultados obtidos por ambas as técnicas e com base nos três diferentes *endmembers* podem ser visualizados nas **Figs. 9a e 9b** para o intervalo do VNIR-SWIR e do TIR, respectivamente. Para melhor avaliação e validação dos resultados, nas **Figs. 10a e 10b** são apresentados gráficos de porcentagem de omissão



**Fig. 9a.** Resultados da melhor classificação espectral da cena ASTER para o intervalo do VNIR-SWIR (0,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ ). Trata-se da classificação MTMF com *endmember* derivado de pontos com alta concentração de hidrocarbonetos na cena (espectro ilustrado na **Fig. 6a**). **Fig. 9b.** Resultados da melhor classificação espectral para o Intervalo TIR (8 a 12  $\mu\text{m}$ ) com *endmember* derivados de pontos com alta concentração de hidrocarbonetos na cena (espectro ilustrado na **Fig. 6c**).



**Fig. 10.** Erro de omissão das classificações em relação aos pontos de treinamento **(a)** para o VNIR-SWIR e **(b)** para o TIR. Em amarelo está representada a porcentagem de omissão obtida com a técnica SAM e em azul pela técnica MTMF. Nos eixos x, o conjunto 1 representa o *endmember* de campo para o intervalo do VNIR-SWIR e o espectro de calcita (biblioteca JHU) para o intervalo do TIR; o conjunto 2 representa os *endmembers* derivados estatisticamente da cena para o intervalo do VNIR-SWIR e para o intervalo do TIR; o conjunto 3 representa o espectro derivado de pontos da imagem com alta concentração de hidrocarbonetos também para os dois intervalos. Notar que os melhores resultados foram obtidos com os espectros derivado de pontos com alta concentração de hidrocarbonetos no solo com a técnica MTMF para o intervalo do VNIR-SWIR e com a técnica SAM para o intervalo do TIR.

da classificação nos pontos de treinamento (pontos com alto HC no solo). Assim, quanto menor a porcentagem de omissão, melhor o resultado.

Nota-se que, para ambos os intervalos espectrais considerados na análise, a classificação por *endmembers* derivados da própria cena (a partir de pontos com

concentração de HCs maior que 30 ppm) foi simultaneamente mais restritiva e incluiu os pontos de exsudação. Dentre as duas técnicas utilizadas, a MTMF mostrou-se mais efetiva para o intervalo VNIR-SWIR, enquanto a SAM mostrou-se mais eficaz para o intervalo TIR.

Para o intervalo VNIR-SWIR, considerando o resultado pela técnica MTMF a partir de *endmember* derivado de pontos de alta gasometria, nota-se que as regiões com vegetação foram satisfatoriamente indicadas como não favoráveis à presença de exsudação. As drenagens, em particular as cabeceiras de drenagem, foram indicadas como áreas favoráveis à ocorrência de exsudação, tal como pela geoestatística. A porção norte da área, para a qual há poucos dados ou nenhum dado de geoquímica, não pôde ser totalmente avaliada na krigagem. No entanto, para esta mesma área, a SMA indicou como regiões favoráveis aquelas próximas das drenagens, concordando com a premissa de que exsudações se associam ao fluxo de água subterrânea para a migração em direção à superfície. Ademais, a anomalia N (**Fig. 8**), essencialmente composta por gases leves, foi também classificada como favorável.

Para o intervalo do TIR, todas as técnicas e *endmembers* utilizados mostraram melhores resultados em relação ao intervalo do SWIR-VNIR. Os resultados mais positivos obtidos pela técnica SAM aplicada às bandas termais do ASTER devem-se, possivelmente, às diferentes resoluções espaciais dos dados. Aparentemente, a generalização das assinaturas nos pixels de 90 m do TIR faz com que a performance dos algoritmos sejam similares. Assim, especula-se que a técnica MTMF, que trabalha na escala do subpixel, teve seu desempenho comprometido no processo de “desmistura espectral” pelo filtro *Matched Filtering*. A técnica SAM, por trabalhar na escala do pixel, conseguiu detectar mais facilmente a similaridade entre o espectro de referência e dos pixels da cena.

Para o intervalo do TIR, considerando o resultado pela técnica SAM (também a partir de *endmember* derivado de pontos de alta gasometria), a classificação incluiu as anomalias NW e S. Os resultados também indicaram como áreas favoráveis as drenagens, cabeceiras de drenagens e contatos litológicos, embora de forma mais sutil comparativamente aos resultados obtidos na faixa VNIR-SWIR. Esta classificação

mostrou-se bastante satisfatória, pois é restritiva ao mesmo tempo em que inclui 57 % dos pontos de treinamento.

### **5.3. Classificação Espectro-Espacial por Redes Neurais**

Após a preparação, entrada e processamento dos dados por redes neurais, os mesmos foram reclassificados e simbolizados para melhor apresentação dos mapas de prospectividade (**Figs. 11a e 11b**). Os mapas de prospectividade resultantes da classificação pelo sistema Radial Basis Functional Link Network (RBFLN) apresentaram melhor discriminação dos pontos de acumulações de hidrocarbonetos conhecidas em relação às outras classificações. No entanto, é interessante notar que os resultados do agrupamento fuzzy foram bastante satisfatórios, principalmente considerando-se que este sistema é do tipo não supervisionado.

Para validação dos resultados pode-se observar o gráfico **Fig. 11c**, que apresenta a prospectividade versus a porcentagem acumulada da anomalia S. Percebe-se que na região dessa anomalia, os pontos que representam as áreas anômalas (em vermelho e laranja) concentram-se nas regiões da área de estudo classificadas como favoráveis a microexsudações. Em contraste, os pontos que representam áreas não anômalas (em azul e magenta), concentram-se nas regiões da área com menor prospectividade às exsudações. É importante ressaltar ainda a coerência da classificação dos pontos de validação com os de treinamento.

Todos os sistemas de classificação utilizados consideraram as nuvens e respectivas sombras como não coincidentes com áreas de gasometria anômala, a despeito de o sistema RBFLN ser o único a computar pontos de 'não-anomalia' para modelagem. Para a anomalia N, as regiões mapeadas como favoráveis pela SMA foram igualmente discriminadas pelas redes neurais. Nota-se ainda que as áreas com vegetação, como esperado, não foram classificadas como favoráveis.

## **6. Discussões**

Os dados de gasometria foram utilizados como guias para as classificações espectro-espaciais por redes neurais, bem como para validação dos diversos resultados obtidos neste trabalho. Considerando que as amostras de solo para análises

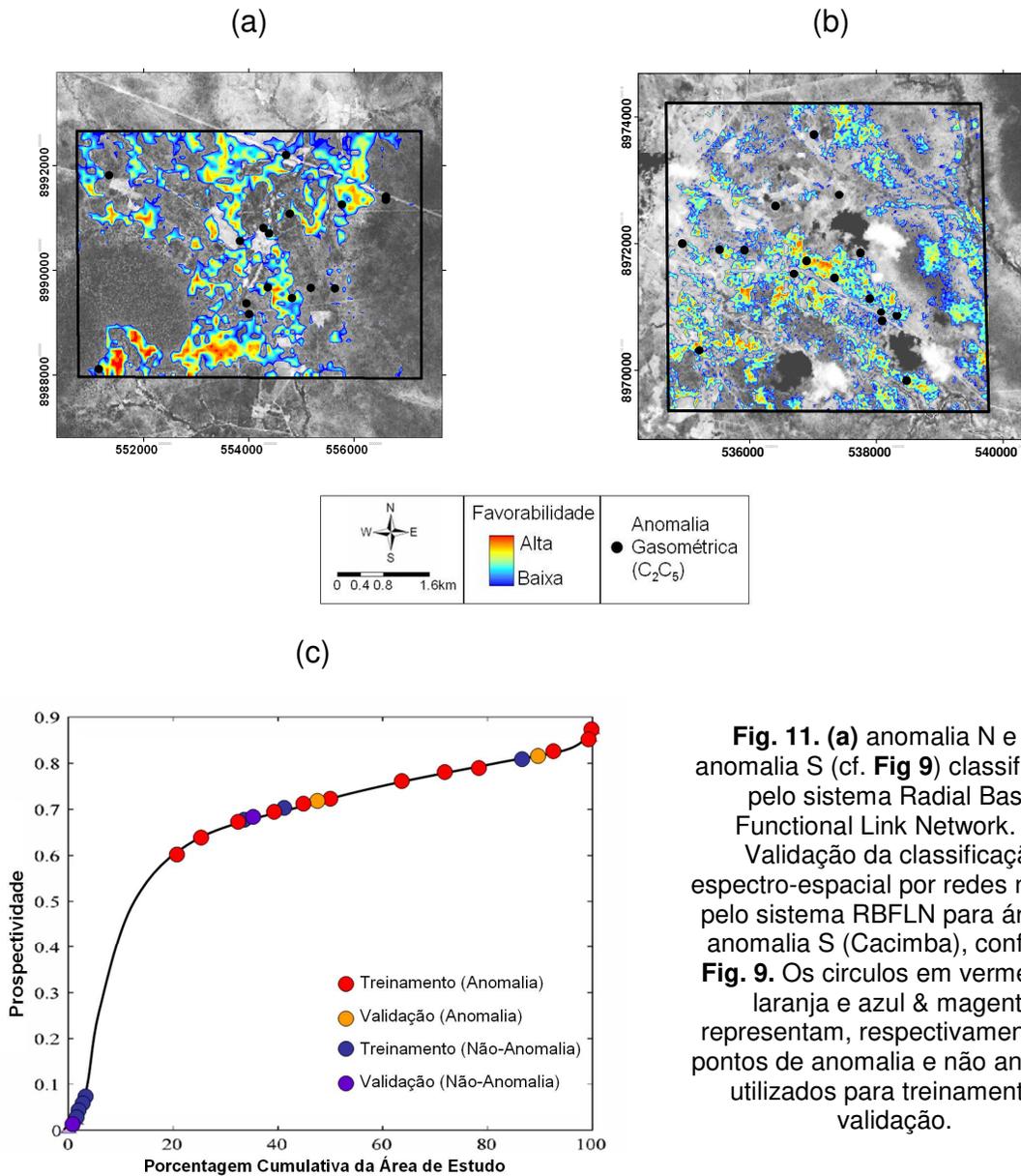
gasométricas foram coletadas no início da década de 90 (Babinsk *et al.* 1993) e que a cena ASTER utilizada foi imageada em 2006, observa-se uma diferença temporal de aproximados 15 anos entre os dados. Assim, neste trabalho, assume-se que neste período as exsudações foram constantes ou continuadas e/ou os efeitos por elas produzidos preservados; tal qual é bastante razoável considerando a escala de tempo geológico.

Neste trabalho, optou-se pela interpolação dos dados de gasometria para avaliação da distribuição espacial dos mesmos. O método determinístico aqui aplicado assume que a correlação dos dados está relacionada à distância entre os pontos amostrais (pontos mais próximos tendem a ser mais similares que pontos mais distantes). Assim, o resultado da interpolação dos dados de gasometria deve ser considerado com critério. Exsudações podem ser controladas por feições estruturais e drenagem e não obrigatoriamente apresentam correlação com a distância entre os pontos de gasometria. Esta ressalva torna-se mais importante quanto maior o tamanho da molécula de hidrocarboneto detectada em superfície.

A análise espectral pela técnica SAM ou MTFM pode ser aplicada a dados ASTER para detecção de exsudações tanto com base nas bandas do VNIR-SWIR, como nas bandas do TIR. Melhores resultados foram obtidos quando a classificação foi efetuada com base em espectros derivados da própria cena em pontos com alta concentração de hidrocarbonetos. Todavia, quando pontos de referência (i.e. gasometria) não estão disponíveis, podem ser utilizados espectros medidos em campo ou de minerais de referência, tal como caulinita e calcita, para a classificação. Para cada técnica utilizada, a diferença de qualidade dos resultados não ultrapassou 10%. Isso implica que as classificações podem ser aplicadas com base nos espectros de minerais de referência (i.e. caulinita e calcita) para detectar exsudações em situações em que não se dispõe de dados de campo, uma vez que proporcionam resultados análogos.

A classificação por redes neurais oferece a vantagem, em relação às classificações espectrais, de considerar tanto variáveis espectrais como espaciais. Ademais, redes neurais permitem a avaliação integrada de informações direta ou indiretamente derivadas dos intervalos do VNIR-SWIR e TIR, o que não é possível pela

SMA. Deste modo, funcionam como métodos alternativos para avaliação ou associação de informações que muitas vezes precisam ser obtidas de modo segregado no EEM por classificações do tipo SMA.



**Fig. 11. (a)** anomalia N e **(b)** anomalia S (cf. **Fig 9**) classificadas pelo sistema Radial Basis Functional Link Network. **(c)** Validação da classificação espectro-espacial por redes neurais pelo sistema RBFLN para área da anomalia S (Cacimba), conforme **Fig. 9**. Os círculos em vermelho & laranja e azul & magenta representam, respectivamente, os pontos de anomalia e não anomalia utilizados para treinamento e validação.

A classificação por NN, que se trata de um método dirigido pelos dados, é bastante apropriada para o caso de exsudações, uma vez que os fatores

condicionantes de exsudações ou as feições produzidas pela interação dos HCs com a coluna estratigráfica não são totalmente compreendidos e variam significativamente de acordo com a área de estudo. Deste modo, a classificação espectro-espacial por redes neurais, como método data-driven e data-learning, é particularmente interessante. Todavia, este tipo de classificação efetuada com auxílio do ArcSDM-GeoXplore requer alta capacidade computacional, principalmente pelo sistema RBFLN.

A avaliação dos resultados mostrou que a classificação pelo sistema supervisionado RBFLN melhor discriminou as áreas anômalas e não anômalas com base nos dados de gasometria (i.e. pontos de treinamento e validação) em relação aos outros sistemas. A superioridade do sistema RBFLN em relação ao PNN pode estar relacionada ao fato de que esse último não utiliza os pontos de não-anomalia, mas apenas os pontos anômalos para treinamento. Ademais, este sistema pode apresentar resultados inferiores quando são utilizados grande número de pontos de treinamento. O sistema *Fuzzy Clustering* mostrou resultados superiores aos obtidos pelo PNN. Isso sugere que, eventualmente, os sistemas não-supervisionados de redes neurais podem ser utilizados para mapear microexsudações de HCs, sendo uma via mais rápida e barata, pois não requerem pontos de treinamento.

## **7. Conclusões**

As técnicas geoestatísticas aplicadas aos dados de gasometria, com ênfase à tradicionalmente estabelecida krigagem, possibilitaram fácil visualização e avaliação da distribuição espacial dos hidrocarbonetos, evidenciando anomalias e diferenças de expressão entre os gases. Por conseguinte, a correlação das acumulações de hidrocarbonetos com lineamentos, contatos litológicos e rede de drenagem foi demonstrada.

A análise espectral da cena ASTER/Terra (bandas VNIR-SWIR e TIR) visando à identificação de minerais-guia da presença de exsudações, proporcionou o mapeamento da distribuição espacial e abundância relativa da caulinita e calcita. As áreas mais abundantes nesses minerais mostraram-se espacialmente coincidentes com as anomalias de gás indicadas pela krigagem dos dados gasométricos. Os melhores resultados obtidos com a classificação espectral, ou seja, aqueles mais restritivos e que

incluíram os pontos geoquimicamente anômalos, foram produzidos pelo método *Mixing Tuned Matched Filtering* (MTMF) para o VNIR-SWIR e SAM para o TIR, ambos com *endmembers* derivados de pixels da própria cena ASTER.

A classificação espectro-espacial das acumulações de hidrocarbonetos, realizada através do GeoXplore, foi efetuada por três diferentes sistemas de redes neurais sobre as 14 bandas da imagem ASTER/Terra. O resultado das classificações, em especial para o sistema *Radial Basis Functional Link Network* (RBFLN), foi robusto e comparável aos resultados das classificações espectrais. A classificação por redes neurais incluiu, majoritariamente, os pontos discriminados como anômalos pela gasometria e excluiu feições sabidamente não-anômalas. Essas classificações apresentaram, ainda que em áreas restritas, correlação da alta prospectividade à presença de hidrocarbonetos com feições estruturais e rede de drenagem, tal como evidenciado pela krigagem dos dados gasométricos. Ademais, revelaram alvos potenciais para presença de exsudações e hidrocarbonetos em regiões ainda sem estudos geoquímicos. Assim, o uso das redes neurais através do módulo GeoXplore provou tratar-se de metodologia adicional e eficiente para caracterização de feições em imagens ASTER/Terra relacionadas às microexsudações de hidrocarbonetos.

Todas as técnicas aqui apresentadas possibilitaram o mapeamento remoto de microexsudações na Bacia do Tucano Norte indicando o potencial, agilidade e baixo custo da aplicação de dados de sensoriamento remoto em associação com técnicas de processamento espectral e modelagem espectro-espacial para exploração petrolífera.

## **8. Agradecimentos**

Os autores agradecem à Petrobras pelos dados de geoquímica de solo, Raimundo Almeida Filho pelas informações de campo e a Gary Raines pelas orientações no uso dos sistemas de redes neurais do GeoXplore/ArcSDM.

## **9. Referências Bibliográficas**

- Abrams M., Hook S.J., Ramachandran B. 2002. *ASTER User Handbook - Version 2*, Jet Propulsion Laboratory, 135pp.
- Almeida-Filho R., Miranda F.P., Yamakawa T. 1999. Remote detection of a tonal anomaly in an area of hydrocarbon microseepage, Tucano basin, north-eastern Brazil. *International Journal of Remote Sensing*, 20: 2683-2688.

- Almeida-Filho R., Miranda F.P., Yamakawa T., Bueno G.V., Moreira F.R., Camargo E.G., Bentz C.M. 2002. Data integration for a geologic model of hydrocarbon microseepage areas in the Tonã Plateau region, North Tucano basin, Brazil. *Can. J. Remote Sensing*, 28 (1): 96–107.
- Araújo H.A. e Rodrigues R.S. 2005. Monitoramento da Precipitação no Estado da Bahia. Superintendência de Recursos Hídricos da Bahia. Salvador-BA. Disponível em [www.srh.ba.gov.br/](http://www.srh.ba.gov.br/) Consultado em 15/04/2006.
- Babinski N.A., Santos R.C.R., Bueno G.V., Guimarães M.F., Freire A.F.M., Gouveia C.A.S., Almeida M.F., Volpan A.G. 1993. Prospecção geoquímica de superfície (gasometria e microbiologia de petróleo) na bacia de Tucano Norte. *CENPES/SINTEP/MCT*, 650–15.106. Relatório Não Publicado, 15 pp.
- Barbosa J. S. F. & Dominguez J. M. L. 1996. *Geologia da Bahia*. Texto Explicativo, SGM, Salvador (Ba), 400 pp.
- Boardman J. W. & Kruse F. A. 1994. Automated spectral analysis: A geologic example using AVIRIS data, north Grapevine Mountains, Nevada. In: *ERIM Tenth Thematic Conference on Geologic Remote Sensing, 10*. (Ann Arbor, Michigan: Environmental Research Institute of Michigan) pp. 407-418.
- Boardman J. W., Kruse F. A., Green R.O. 1995. Mapping target signatures via practical unmixing of AVIRIS data. In: *Summaries, Fifth JPL Airborne Earth Science*.
- Boardman J. W. 1998. Leveraging the High Dimensionality of AVIRIS Data for Improved Sub-Pixel Target Unmixing and Rejection of False Positives Mixture Tuned Matched Filtering. *AVIRIS Proceeding*, JPL Publication, pp.: 97-21.
- Bonham-Carter G. F. 1994. *Geographic Information Systems for Geoscientists: Modeling with GIS*. Pergamon ed. Ontario-Canadá, 400 pp.
- Brown W.M., Gedeon T.D., Groves D.L., Barne R.G. 2000. Artificial neural networks: a new method for mineral prospectivity mapping. *Australian Journal of Earth Science*, 47(4):757-770.
- Burnaman M.D., Withers K.D. 1995. Integration of Well and Seismic Data Using Geostatistics in Chambers R. L., Yarus J. M. (eds.) *Stochastic Modeling and Geostatistics Principles, Methods and Case Studies*. AAPG Computer Application in Geology, No 3, pp.: 177-199.
- Clarke R.H. & Cleverly R.W. (1991). Petroleum seepage and post accumulation migration. In: W. A. England e A. J. Fleet, (eds.) *Petroleum Migration*. Geol. Soc. Sp. Publ., Geological Society of London, 59, pp.: 265-271.
- Clayton, C.J., M.D. Lines, and S. J. Hay. (1991). Leakage and seepage, an explorer's guide: BP internal report, now available from Robertson Research International, 65 p.
- CPRM & Serviço Geológico do Brasil. 2000. *Carta Geológica*. Escala 1:500000.
- Deutsch C.V. 2002. *Geostatistical Reservoir Modeling in Applied Geostatistical Series*. Oxford University Press, 376 pp.
- Drury S. 2001. *Image Interpretation in Geology*. Blacwell Science ed. Reino Unido, 290 pp.
- Donovan, T. J., Forgey, R. L. & Roberts, A. A. 1979. Aeromagnetic detection of diagenetic magnetite over oil field. *The AAPG Bulletin*, 63: 245-248.
- Donovan T. J., O'Brien D. P., Bryan J. G., Cunningham K. I. 1986. Near surface magnetic indicators of buried hydrocarbons: aeromagnetic detection and separation of spurious signals. *5th Thematic Conference Remote Sensing for Exploration Geology*. Proceedings, vol. 1, pp.: 219-232.
- Earth remote sensing data analysis center (ERSDAC). 2001. *The Crosstalk Correction Software: User's Guide*. Mitsubichi Space Software Co. Ltd., 17 pp.
- Everett J.R., Staskowski R.J., Jengo C. 2002. Remote sensing and GIS enable future exploration success: *World Oil*, 223(11): 59-63.
- Green A. A., Berman M., Switzer P., Craig M. D. 1988. A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 26 (1): 65-74.
- Hook S., A. R. Gabeu A. R., A. A. Green A.A. Kealy P.S. 1992. A Comparison of Techniques for Extracting Emissivity Information from Thermal Infrared Data for Geologic Studies. *Remote Sensing of Environment*. 42:123-135
- Imspec. 2001. *ACORN User's Guide*. Analytical Imaging and Geophysics. Boulder, CO, USA, 64 pp.

- Issaks E.H. e Srivastava R.M. 1989. An Introduction to Applied Geostatistics. New York: Oxford University Press. 560 p.
- Iwasaki A., Fujisada H., Akao H., Shindou O., Akagi S. 2001. Enhancement of spectral separation performance for ASTER/SWIR. *Proceedings of SPIE*, The International Society for Optical Engineering, 4486, pp.: 42-50.
- Jensen J.R. 1996. Thematic Information Extraction: Image Classification *In Introductory Digital Image Processing. A Remote Sensing Perspective*. Prentice Hall. 2ed, 197-256 pp.
- Johnson B.R. 1998. Inscene Atmospheric Compensation: Application to the SEBASS Data Collected at the ARM Site, Part I. *Aerospace Report ATR-99(8407), Part I*.
- Kaiser R.D. 1999. Quantitative comparison of temperature/emissivity algorithm performance using SEBASS data. *SPIE*, 3717: 47-57.
- Kirkland L., Herr K., Keim E., Adams P., Salisbury J., Hackwell J., Treinmain A. 2002. First Use of an Airborne Thermal Infrared Hyperspectral Scanner for Compositional Mapping. *Rem Sens Environ*, **80**: 447-459.
- Klusman R. W., Saeed M.A., Abu-Ali M.A. 1992. The Potential Use of Biogeochemistry in the Detection of Petroleum Microseepage. *AAPG Bulletin*, (76): 851-863.
- Kruse F. A., Lefkoff A. B., Boardman J. B., Heidebrecht K. B., Shapiro A. T., Barloon, P. J., e Goetz A. F. H. 1993. The Spectral Image Processing System (SIPS) - Interactive Visualization and Analysis of Imaging spectrometer Data. *Remote Sensing of Environment*, 44:145-163.
- Lammoglia, T., Souza-Filho, C.R., Almeida-Filho R. (2007). Caracterização Espectral de Efeitos de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Serra do Tonã, Bacia do Tucano Norte (BA) Através de Dados ASTER e Espectroscopia de Reflectância (Em Preparação). *Revista Brasileira de Geociências*, 37: 798-811.
- Leaver F. & Thomas O. 2006. Scene-Based Atmospheric Correction Methods for LWIR Hyperspectral Sensors. Thales Optronics, 3rd EMRS DTC Technical Conference – Edinburgh, vB22.
- Leite, E.P. & Souza Filho, C.R. (2009). Artificial Neural Networks Applied to Mineral Potential Mapping for Copper-Gold Mineralizations in the Carajás Mineral Province, Brazil. *Geophysical Prospecting*, 57:1049-1065.
- Looney C.G. & Yu H. 2000. Special Software Development for Neural Network and Fuzzy Clustering Analysis in Geological Information Systems. *Geological Survey of Canada*, 34 pp.
- Looney C.G. 2002. *Pattern Recognition*. CRC Press LLC. Disponível em [http://ultima.cse.unr.edu/cs773b/1162\\_c09](http://ultima.cse.unr.edu/cs773b/1162_c09). Consultado em 16/06/06.
- Magnavita L.P. 1990. Geometry and kinematics of the Recôncavo-Tucano-Jatobá Rift. *In: Simpósio sobre a Bacia do Araripe e bacias interiores do Nordeste*, I, Atas, Crato-CE, p. 67.
- Magnavita, L.P. 1992. *Geometry and kinematics of the Recôncavo-Tucano- Jatobá rift, NE Brazil*. Dissertação de Doutorado, University of Oxford, Wolfson College, Earth Science Department, 492 pp.
- Magnavita L, Destro N., Carvalho M. S. S., Milhomen P. S., Souza-Lima W. 2003. Bacia de Tucano. *Fundação paleontológica PHOENIX*. Ano 5. n52. Disponível em [http://www.phoenix.org.br/Phoenix52\\_Abr03.htm](http://www.phoenix.org.br/Phoenix52_Abr03.htm). Consultado em 16/05/06.
- Milani E.J. & Davion I. 1988. Basement Control and Transfer Tectonics in the Reconcavo Tucano Jatoba Rift, Northeast Brazil. *Tectonophysics*, 154:41-70.
- Nicodemus E. 1965. Directional Reflectance and Emissivity of an Opaque Surface. *Applied Optics*, **4**(7): 747-773.
- Noomen M.F., Skidmore A.K., Van der Meer F.D. 2003. Detecting the Influence of Gas Seepage on Vegetation using Hyperspectral Remote Sensing. *Geological Survey of Canada*.
- Noomen M.F. 2007. Hyperspectral reflectance of vegetation affected by underground hydrocarbon gas seepage, International Institute for Geo-information Science & Earth Observation, Enschede, the Netherlands (ITC), 151p.
- Nobrega R.P. & Souza-Filho C.R. 2003. Análise Espacial Guiada Pelos Dados (Data-Driven): O uso de Redes Neurais para Avaliação do Potencial Poli-Mineralico na região Centro-Leste da Bahia. *Rev. Bras. de Geociências*, 33(2-Suplemento):111-120.

- Oliveira W.J. 1998. *Caracterização das emanações gasosas de hidrocarbonetos na região do Remanso do Fogo (MG), através do uso integrado de sensoriamento remoto, geoquímica, geofísica, geologia estrutural e espectrometria de reflectância*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas-SP, 239 p.
- Pontual S., Merry N. & Gamson P. 1997. *Spectral Interpretation Field Manual*. G-MEX. AusSPpec International, 169 pp.
- Rolim J. L. 1984. *Estudo da Sequência Clástica e Carbonática da Serra do Tonã Macururé, Estado da Bahia*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul, 155 p.
- Rouse J.W., Haas R.H., Schell J.A., Deering D.W., Harlan J.C. 1974. *Monitoring the vernal advancement of retrogradation of natural vegetation*. 1ed. Pasadena: JPL Publication (NASA/GSFC), 151 pp.
- Salisbury J.W., Walter L.S., Vergo N., D'Aria M. D. 1991. *Infrared (2.1-25um) Spectra of Minerals*. The John Hopkins University Press. Baltimore, Maryland, 267 pp.
- Sawatzky D.L., Raines G.L., Bonham-Carter G.F., e Looney, C.G., 2007, Spatial Data Modeller (SDM): ArcMAP 9.2 geoprocessing tools for spatial data modelling using weights of evidence, logistic regression, fuzzy logic and neural networks. [<http://arcscripts.esri.com/details.asp?dbid=15341>]
- Schumacher D. 1996. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments, In D. Schumacher e M. A. Abrams (eds.) *Hydrocarbon Migration and its Near Surface Expression*. AAPG Memoir 66, pp.: 71–89.
- Senna & Souza Filho 2007. Characterization of Clays Used in the Ceramic Manufacturing Industry by Reflectance Spectroscopy: An Experiment in the São Simão Ball-Clay Deposit, Brazil. *Applied Clay Science*, 1:1-12.
- Souza Filho C.R. Tápia C.H., Crost A.P., Xavier R.P. Infrared spectroscopy and ASTER imagery analysis of hydrothermal alteration zones at the Quellaveco porphyry-copper deposit, southern Peru. In: ASPRS Annual Conference, 2003, Anchorage, Alaska, 2003, Anchorage, Alaska. Proceedings of the 2003 ASPRS Annual Conference. American Society of Photogrammetry and Remote Sensing, 2003. v. 1. p. 1-10.
- Souza Filho C.R., Crósta A.P., Tapia C.H., Xavier R.P. 2008. Mapping of Hydrothermal Alteration Zones at the Quellaveco Porphyry-Copper Deposit, Southern Peru, using Infrared Spectroscopy and Atmospherically Corrected ASTER Imagery Analysis. *International Journal of Remote Sensing*.
- Van der Meer F., Van Dijk P., Van der Werff H., Yang, H. 2002. Remote Sensing and Petroleum Seepage: a review and case study. *Terra Nova*, 14 (1): 1-17.
- Yamamoto J. K. 2001. Análise Geoestatística In: *Avaliação e Classificação de Reservas Minerais*. EdUSP, São Paulo-SP, 69-92 pp.
- Yang H., Zhang, J., Van der Meer F., Kroonerberg B. 1998. Geochemistry and Field Spectroscopy for detecting hydrocarbon Microseepage. *Terra Nova*, 10: 231-235.
- Young S.J. 1998. Inscene Atmospheric Compensation: Application to the SEBASS Data Collected at the ARM Site, Part II. *Aerospace Report ATR-99(8407), Part II*.

# CAPÍTULO 8

# Mapeamento da Prospectividade Petrolífera na Bacia do Tucano Norte: Uma Análise de Padrões Espectro-Espaciais em Dados de Sensoriamento Remoto Orbital e sua Associação Espacial com Feições Geológicas

## Abstract

The present research aimed the mapping of the oil prospectivity in the Northern Tucano Basin on the basis of remote sensing data and spatial modeling. The basis of the hypothetical model used to detect exudation is that such phenomenon is associated with structural lineaments and headstreams, causes bleaching of rocks and soils (*i.e.*,  $Fe^{3+}$  is reduced to  $Fe^{2+}$ ), trigger geobotanical markers and increase the relative concentration of clays (kaolinite) and carbonates (calcite). Data recorded by the Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer sensor (ASTER) were processed by Spectral Mixture Analysis techniques to generate kaolinite, calcite and hematite abundance maps. The techniques of Normalized Difference Vegetation Index and proximity analysis (buffering) were used to generate respectively a map of vegetation abundance and maps of influence areas for drainage and lineaments in the study area. Such evidential maps were combined by knowledge-driven (*i.e.* fuzzy logic) and data-driven (*i.e.* logistic regression) techniques. Data training by logistic regression was guided by gasometric anomalies obtained from geochemical analysis of soil (concentration of gaseous hydrocarbons in soil). Both models enabled the integration of the information derived from the ASTER data for the VNIR-SWIR and TIR intervals, as well as the additional combination of varied data. The oil prospectivity maps obtained attest for the high potentiality of the regions equally mapped by gasometry, corroborating to the usefulness of the methods tested here for this aim. The research demonstrated the applicability of ASTER data and methods of extracting spectral-spatial information to oil exploration in continental basins.

**Key words:** hydrocarbon, prospectivity, fuzzy logic, logistic regression, ASTER, Tucano Basin

1. Introdução.....	238
2. Área de Estudo.....	239
3. Expressão Superficial de Exsudações.....	240
4. Base de Dados e Pré-Processamento.....	243
4.1. Geração de Mapas Evidenciais.....	246
5. Métodos.....	248
5.1. Lógica Fuzzy.....	250
5.2. Regressão Logística Ponderada (RLP).....	251
5.3. Validação dos Resultados.....	254
6. Resultados.....	254
6. Discussões.....	256
7. Conclusões.....	258
8. Agradecimentos.....	259
9. Referências Bibliográficas.....	259

## 1. Introdução

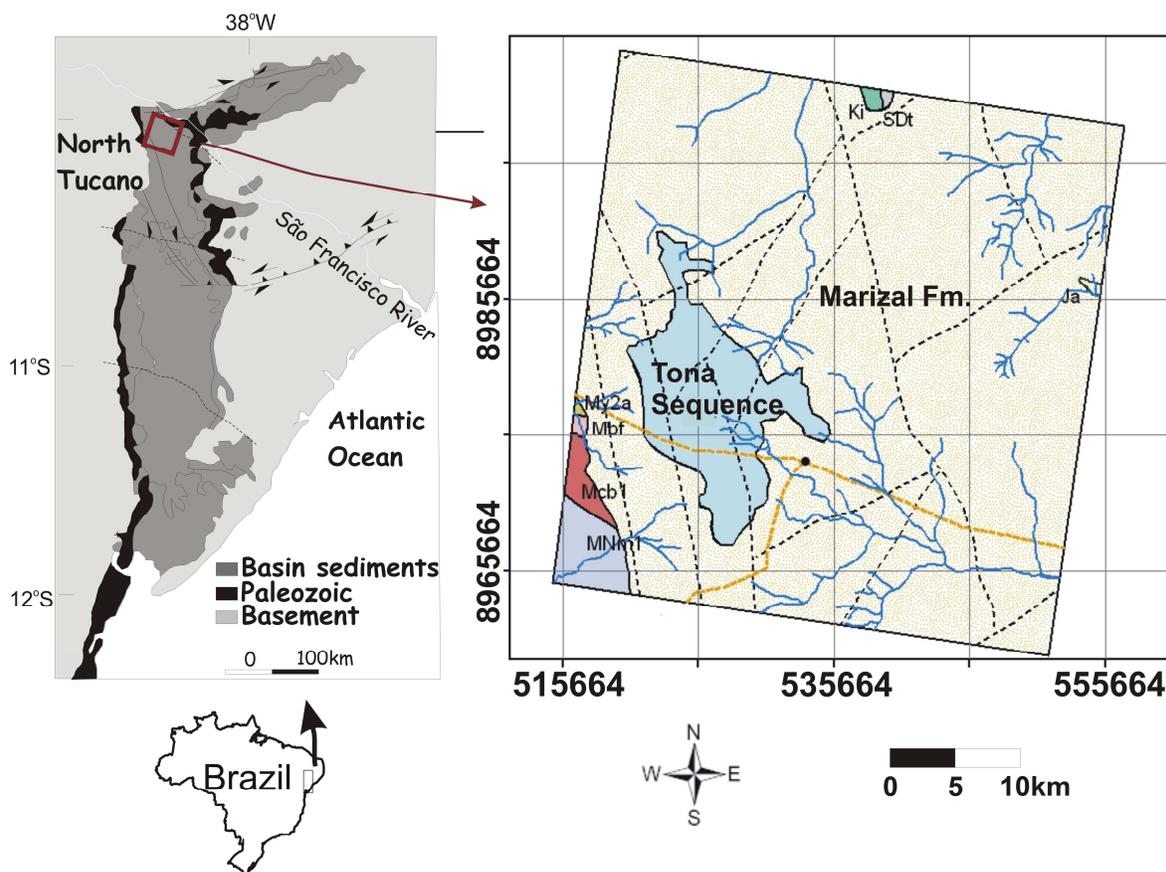
Exsudações de petróleo são expressões superficiais do escape de hidrocarbonetos, provenientes de uma fonte em sub-superfície, através de um caminho permeável que possibilite a sua fluência em função da flutuabilidade (Clarke & Cleverly 1991). As informações derivadas de exsudações não são suficientes para inferências econômicas sobre qualquer área (Thompson *et al.* 1994). Entretanto, são de interesse na exploração petrolífera por assegurarem minimamente a existência de geração e migração de hidrocarbonetos (HC) em sub-superfície.

O processamento de imagens obtidas por sensores remotos permite a detecção e caracterização de exsudações de hidrocarbonetos (HCs) líquidos ou gasosos, *onshore* ou *offshore*. Em áreas *onshore*, a detecção pode ser conduzida por sensores de laser ativo (LIDAR), sensores óticos e outros de nível terrestre. A detecção por sistemas óticos, em todos os níveis de aquisição (i.e. terrestre, sub-orbital e orbital) pode ser guiada pela resposta espectral de feições produzidas pela interação de HCs com a coluna estratigráfica ou diretamente pela resposta espectral de HCs. Como demonstrado na literatura (e.g. Lammoglia *et al.* 2007, Souza Filho *et al.* 2008), os dados do sensor *Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer* (ASTER) apresentam resolução espectral e espacial apropriadas para detecção regional de exsudações com base na resposta espectral de feições produzidas pela sua interação com o sistema rocha-solo-vegetação.

Modelos capazes de proporcionar a análise da concomitância espacial entre variáveis derivadas de dados de sensoriamento remoto (SR) ótico, em particular do sensor ASTER, dados fisiográficos, geológicos, geoquímicos e geofísicos, e que possam indicar indiretamente a presença de exsudações de HCs, ainda são escassos na literatura. Nesse contexto, esse trabalho objetivou a modelagem espacial, por métodos dirigidos pelo conhecimento (*knowledge-driven*) e dirigidos pelos dados (*data-driven*) de dados derivados das 14 bandas do sensor ASTER, visando à geração de mapas de prospectividade petrolífera numa área piloto na Bacia do Tucano Norte (BA).

## 2. Área de Estudo

A área de estudo (**Fig. 1**) está compreendida na Bacia do Tucano Norte, no nordeste do estado da Bahia. Foi avaliada em pesquisas pretéritas quanto à ocorrência de exsudações de HCs tanto por geoquímica (Babinski *et al.* 1993), como por sensoriamento remoto (Almeida-Filho *et al.* 2002, Lammoglia *et al.* 2007). Essa bacia apresenta altitude média de 400 metros, com destaque para o alto da Serra do Tonã, que representa um platô de extensão reduzida, com expressão topográfica entre 500 e 600 metros (Rolim 1984).



**Fig. 1.** Mapas de localização e geológico da área de estudo (adaptado de CPRM (2000) e Magnavita *et al.* (2003)). Note que na área de estudo afloram principalmente litologias compreendidas na Formação Marizal e Sequência do Tonã, além de afloramentos do embasamento cristalino, que são restritos aos setores SW e NE da área.

Inserida no semi-árido do nordeste brasileiro, a região de estudo apresenta temperatura média de 26 °C e precipitação média anual de 583 mm. Os máximos pluviométricos são registrados de março a maio e os mínimos de setembro a novembro (Almeida-Filho *et al.* 2002, Araújo e Rodrigues 2005). O solo é arenoso e pobre em humos. A vegetação é de natureza xenofítica, do tipo caatinga, caracterizada por

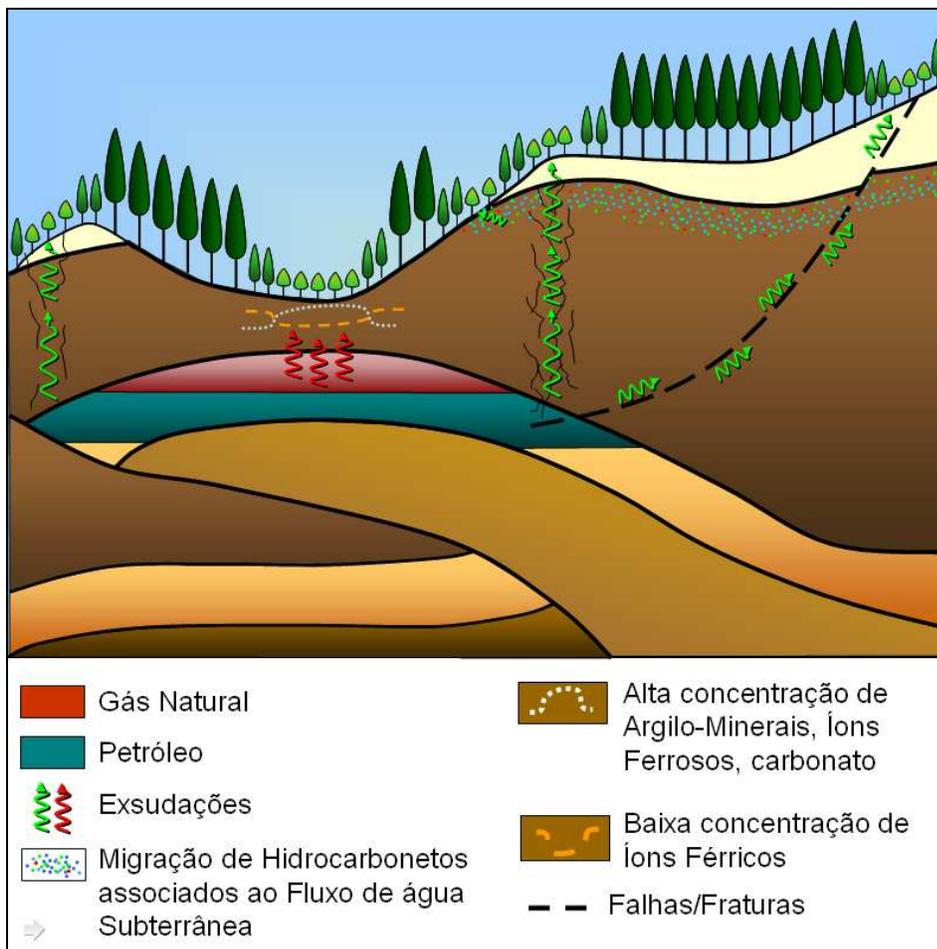
árvores pequenas, com bastantes caules finos e um reduzido número de folhas durante os períodos secos (Rolim 1984).

A bacia do Tucano norte representa um semi-graben que pertence ao rifte do Recôncavo-Tucano-Jatobá, formado durante os estágios iniciais da abertura do Atlântico sul no Cretáceo Inferior, como resposta à evolução de um braço abortado da ruptura continental. Os litotipos dominantes na área de estudo estão compreendidos na Sequencia do Tonã e Formação Marizal (Rolim 1984). A Formação Marizal inclui conglomerados e arenitos conglomeráticos feldspáticos em sua base, além de intercalações irregulares e descontínuas de argilitos sílticos, calcários e folhelhos betuminosos. A sequencia do Tonã, depositada em conformidade sobre a Formação Marizal, representa uma sequencia de intercalações de arenitos e calcário silicificado, sendo o topo majoritariamente composto pelo último. Os calcilitos parcialmente metamorfisados da Sequencia do Tonã são calcíticos, com textura micrítica bastante recristalizada e contém concentração de óxido de ferro e/ou manganês entre os planos de laminação (Rolim 1984, Barbosa & Dominguez 1996).

### **3. Expressão Superficial de Exsudações**

Os HCs evadem-se da sub-superfície e alcançam a superfície por meio de falhas, juntas e acamamentos, os quais, em geral, configuram uma rede de espaços interconectados (**Fig. 2**). Por conseguinte, exsudações podem ser relacionadas a rochas reservatório expostas, homoclinais expostos, inconformidades, intrusões (ígneas, domos salinos, vulcânicas), fraturas, falhas, etc. Ademais, cerca de 75% das bacias petrolíferas do mundo apresentam exsudações superficiais, exceto aquelas portadoras de selos evaporíticos ainda intactos e não fraturados (Clarke & Cleverly 1991, Clayton *et al.*1991). Mesmo na ausência de condutos para fluírem, os HCs leves podem migrar como uma pluma amorfa. Os HCs leves, na forma de bolhas de tamanho coloidal, associados às águas subterrâneas, migram ascendentemente com velocidade da ordem de mm/s. Assim, exsudações tendem a estar associadas a lineamentos estruturais, contatos litológicos e a redes de drenagem (Clarke & Cleverly 1991, Clayton *et al.*1991, Van der Meer 2002).

A interação de HCs gasosos com o material da coluna estratigráfica e da cobertura vegetal gera, em superfície, uma variedade ampla de alterações de natureza física, química, mineralógica, botânica e microbiológica. Dentre as de maior utilidade para o SR pode-se citar o efeito *bleaching*, a presença ou realce do conteúdo de minerais como caulinita e carbonato, bem como alterações (geobotânicas) na vegetação.

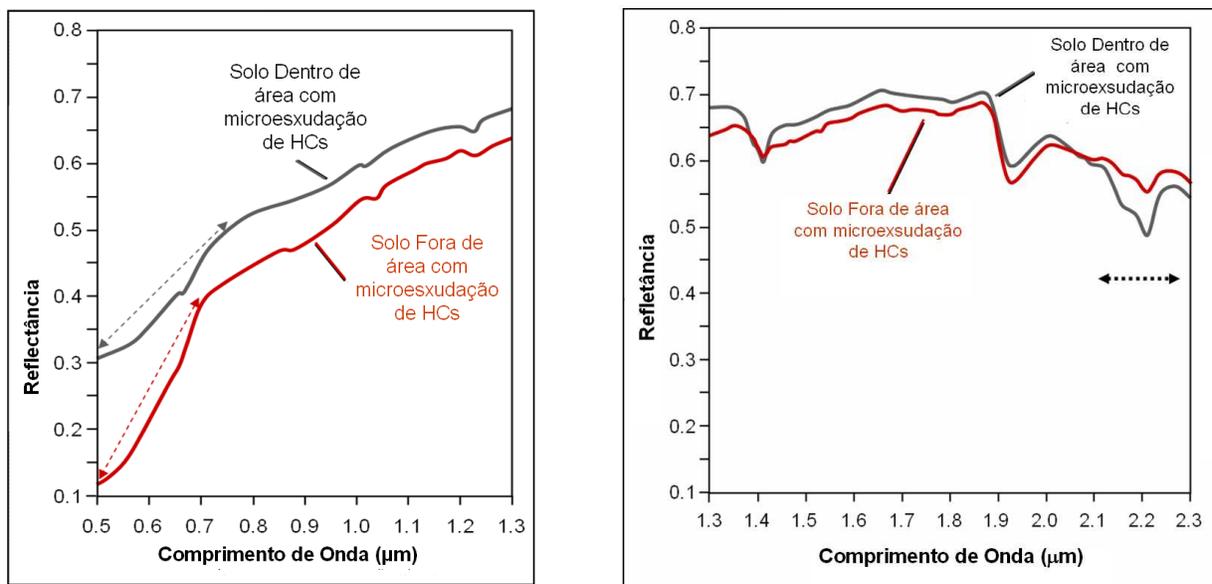


**Fig. 2.** Exsudação *onshore*: migração de HCs líquidos e gasosos em sub-superfície e alterações superficiais associadas. Note que HCs líquidos tendem a migrar por condutos mais permeáveis (i.e. fraturas/falhas), enquanto os gases podem migrar como pluma amorfa. Ambos podem apresentar processo de migração associado à água subterrânea.

O fenômeno conhecido como *bleaching* promove a descoloração de materiais limoníticos (rochas e solos) devido à atuação de soluções ácidas/redutoras que facilitam a remoção do íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) presente nesses materiais (e.g., Donovan *et al.* 1979, Oliveira 1998). Esse fenômeno pode ser detectado espectralmente pela mudança do comportamento espectral da rocha/solo na região do visível do EEM em função da perda do conteúdo de Fe férrico nesses alvos. A hematita, goethita e limonita têm

respostas espectrais decrescentes da radiação vermelha para a radiação azul, em função do efeito da transferência de carga. Uma vez que estes minerais tendem a ser removidos durante o bleaching, observa-se um decréscimo acentuado do gradiente de reflectância no visível (**Fig. 3a**).

A produção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e ácidos orgânicos resultantes da oxidação microbiana de HCs próximos à superfície gera um ambiente redutor e levemente ácido capaz de promover alterações diagenéticas de feldspatos para minerais do grupo das argilas, incluindo caulinita, illita e clorita (Schumacher 1996, Yang *et al.* 1998). A caulinita (Al<sub>4</sub>[SiO<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>) pode ser caracterizada espectralmente por duas feições de absorção duplas, diagnósticas, na região do SWIR, em 1,40-1,42 μm e 2,162-2,206 μm, além de feições de absorção acessórias em 2,312, 2,350 e 2,380 μm. Sua presença é destacada em áreas contendo exsudações de HCs (**Fig. 3b**).



**Fig. 3. (A)** Curvas do comportamento espectral de solos dentro e fora de área de exsudação de HCs na bacia do Tucano Norte. (A) efeito de bleaching na porção do visível do espectro, com decréscimo acentuado do gradiente de reflectância entre o visível vermelho e o visível verde-azul. **(B)** Maior abundância de caulinita (ou a presença de caulinita com maior cristalinidade) na zona com exsudação de hidrocarbonetos, marcada pelo evidente doublet centrado em 2,2 μm e pela maior profundidade das feições de absorção nessa região.

Carbonato diagenético e cimento carbonático estão entre as alterações mais comuns em ambientes com exsudações de HCs, induzidas pela oxidação química e/ou conversão bacteriológica pela ação de HCs e gases associados (Klusman *et al.* 1992, Schumacher 1996). O carbonato (CaCO<sub>3</sub>) pode ser detectado remotamente por suas

feições espectrais no intervalo do SWIR ou TIR no espectro eletromagnético. No TIR, em particular na janela atmosférica entre 8-14  $\mu\text{m}$ , são observados mínimos de emissividade em torno de 11,2  $\mu\text{m}$  devido às vibrações do íon  $\text{CO}^{-3}$  (Salisbury *et al.* 1991).

A cobertura vegetal é sensível à toxidez do solo por HCs e compostos associados. Tais alterações comumente são marcadas por uma ou mais das seguintes feições: (i) ausência de vegetação, principalmente aquela fotossinteticamente ativa ('vegetação verde'); (ii) variações na densidade da flora; (iii) presença de plantas indicadoras, (iv) variações na arquitetura do dossel; e (v) mudanças morfológicas nas espécies. Esses efeitos, somados ou não, influenciam na resposta espectral da vegetação. A vegetação sob estresse geoquímico induzido pela presença de HCs tem como característica espectral o deslocamento do ponto de inflexão do 'red edge' (entre o ponto de inflexão do visível vermelho até o platô do infravermelho próximo), seja para comprimentos de onda maiores ('red shift'), seja para comprimentos de onda menores ('blue shift') (e.g., Schumacher 1996, Van Meer *et al.* 2002, Noomen 2007, Souza Filho *et al.* 2008).

#### **4. Base de Dados e Pré-Processamento**

Para que a abordagem metodológica proposta pudesse ser desenvolvida, uma base de dados georreferenciada foi montada, para uso integrado. Essa base compreende: (i) dados de geoquímica (gasometria) de superfície (Babinski *et al.* 1993); (ii) carta geológica na escala 1:500000 (Serviço Geológico do Brasil 2000) e (iii) uma cena ASTER registrada em abril/2006.

Com base na expressão superficial de exsudações (item 3) é possível estabelecer um modelo geológico-geoquímico-fisiográfico genérico de prospectividade petrolífera para Bacia Tucano do Norte considerando que áreas com exsudação apresentam: (i) alta concentração de HCs leves; (ii) vegetação fotossinteticamente ativa ausente ou fortemente alterada; (iii) minerais com Fe-férrico ausentes ou pouco importantes; (iv) alta concentração de argilas (particularmente em caulinita); (v) alta concentração de carbonatos (especialmente calcita e siderita). Ademais, exsudações gasosas são reportadas constantemente associadas a redes de drenagem e lineamentos estruturais (i.e falhas e fraturas) (e.g. Almeida-Filho *et al.* 2002, Souza Filho *et al.* 2008) .

Assim, com o objetivo de gerar mapas de prospectividade para HCs através da concomitância entre variáveis espectrais, dados geológicos e geoquímicos, os dados de entrada foram processados conforme fluxograma da **Fig. 4**.

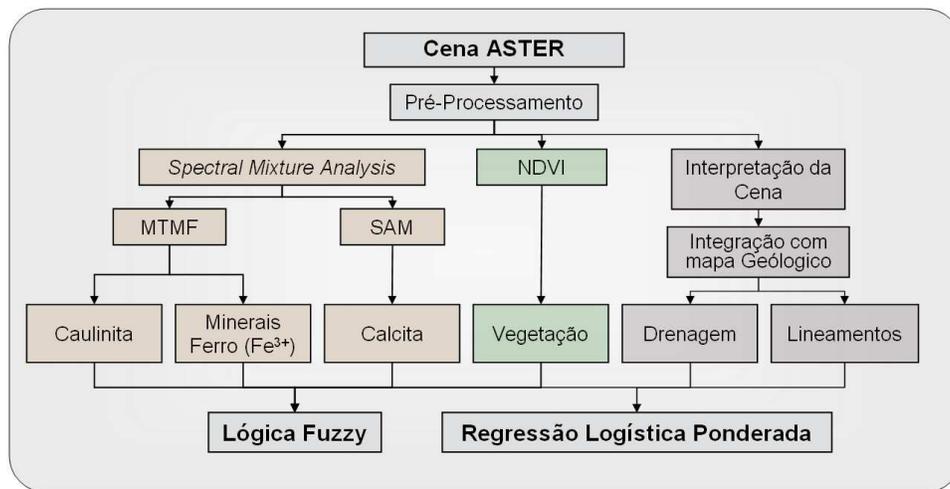
#### Dados de Geoquímica de HCs leves (gasometria)

Mais de seiscentas (>600) determinações de metano, etano, propano, butano e pentano em amostras de solo (Babinski *et al.* 1993) foram disponibilizadas para este trabalho. Estes dados foram utilizados: (i) como orientadores da seleção de espectros de referência derivados de pixels da cena ASTER a serem utilizados na geração dos mapas evidenciais; (ii) como pontos de treinamento no processamento por regressão logística; (iii) na aferição e validação dos resultados obtidos. Para avaliação da distribuição espacial das anomalias de HCs, tais dados foram interpolados por krigagem (cf. Lammoglia *et al.* 2007). Os resultados (**Fig. 5**) indicam a presença de duas anomalias significativas: a “anomalia norte” e a “anomalia sul”. Há ainda duas anomalias mais suaves, uma a sudoeste da área de estudo e outra sobre o topo da serra do Tonã. Ao observar os resultados sobrepostos ao mapa geológico, nota-se que as regiões anômalas estão majoritariamente associadas às cabeceiras de drenagem, drenagem, contatos litológicos e lineamentos estruturais.

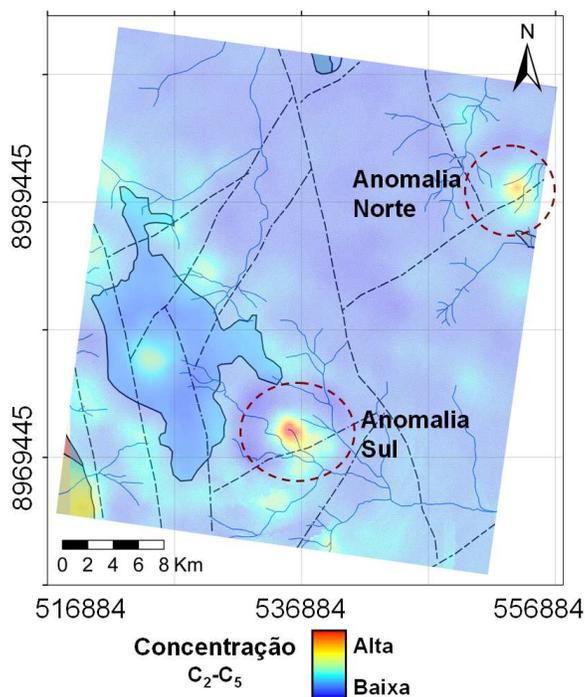
#### Dados do sensor ASTER/Terra

O sensor ASTER apresenta três subsistemas de imageamento independentes que cobrem a porção do VIS-NIR do espectro eletromagnético com três bandas e resolução espacial de 15m; a porção do SWIR com seis bandas e resolução espacial de 60 metros; e a região TIR com cinco bandas e resolução espacial de 90 metros. Cada cena ASTER cobre uma área de aproximadamente 60 x 60 km. Os dados ASTER, circunscritos a uma imagem Landsat com órbita/ponto 216/66, foram coletados pelo sensor em 11 de abril de 2006 e requisitados na NASA em nível de processamento 1B (Abrams & Hook 2002). A cena ASTER foi processada para geração de mapas evidenciais das feições indicadoras de exsudações (Fluxograma **Fig. 4**). Para atingir tal intuito, inicialmente os dados ASTER VNIR-SWIR nível 1B foram corrigidos do efeito cross talk (Iwasaki e Tonooka, 2005). Foram também corrigidos para efeitos

atmosféricos, com base no modelo de transferência radiativa MODTRAN4 (coluna com 5 mm de vapor d'água e 80km de visibilidade), implementado no software *Atmospheric Correction Now (ACORN)* (Imspec 2001). Os dados TIR dados foram corrigidos para efeitos atmosféricos pelo algoritmo *In-Scene Atmospheric Compensation (ISAC)* (Johnson 1998, Young 1998). Para conversão dos dados de radiância para emissividade utilizou-se o algoritmo *alpha residuals* (Hook *et al.* 1992).



**Figure 4.** Fluxograma das etapas do processamento para extração de informações dos dados do sensor ASTER e sua posterior integração.



**Fig. 5.** Mapa de concentração de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> (anomalias combiandas) sobreposto aos mapas geológico e de drenagem (cf. Lammoglia *et al.* 2007). Notar a relação das principais anomalias de HCs com contatos litológicos e com as cabeceiras de drenagem.

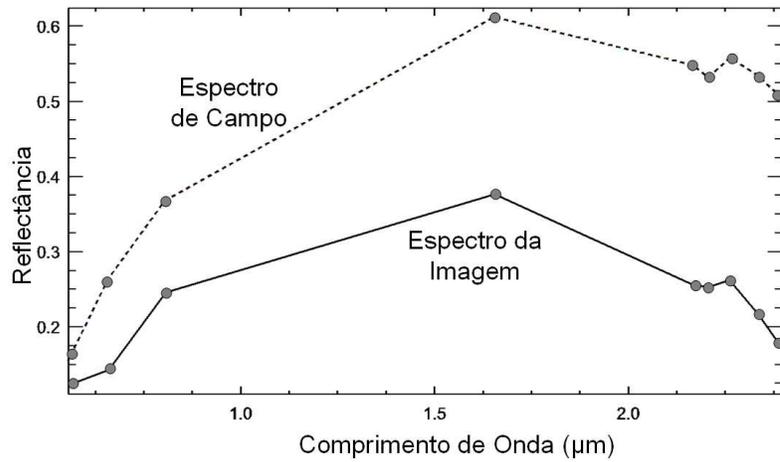
#### **4.1. Geração de Mapas Evidenciais**

##### Mapas evidenciais de Calcita, Caulinita e Hematita

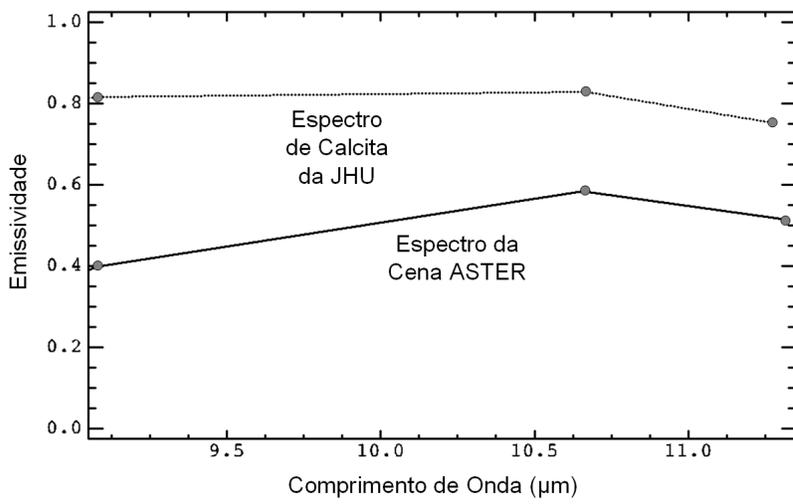
A geração de mapas evidenciais a partir dos dados ASTER visando a detecção de minerais tomados como possíveis vetores de exudações (i.e. calcita, caulinita e hematita) foi realizado através de técnicas do tipo *Spectral Mixture Analysis*. Esse tipo de análise, de forma geral, compreende a comparação entre a assinatura espectral de cada pixel da imagem, ou seja, de composição desconhecida, com a assinatura espectral de materiais de referência (*endmembers*). Muito embora desenvolvida para dados hiperespectrais, esta técnica pode ser adaptada para dados multiespectrais de mais alta resolução espectral, como é o caso dos dados do sensor ASTER (e.g. Souza-Filho *et al.* 2003).

Para geração de mapas de favorabilidade mineral, espectros de referência foram extraídos de pixels da cena ASTER. Esses pixels foram selecionados em função de sua coincidência espacial com pontos com concentração de HCs superior a 30 ppm. Como demonstrado na **Fig. 6**, os espectros extraídos desses pixels se assemelham aos espectros de caulinita e calcita para o intervalo do VNIR-SWIR e TIR, respectivamente (**Figs. 6a e 6b**). Os resultados que mapearam a maior parte dos pontos de controle foram obtidos pelas técnicas *Mixture Tuned Matched Filtering* (MTMF) (Boardman *et al.* 1995, Boardman 1998) e *Spectral Angle Mapper* (SAM) (Kruse *et al.* 1993), respectivamente, para as bandas VNIR-SWIR e TIR do ASTER.

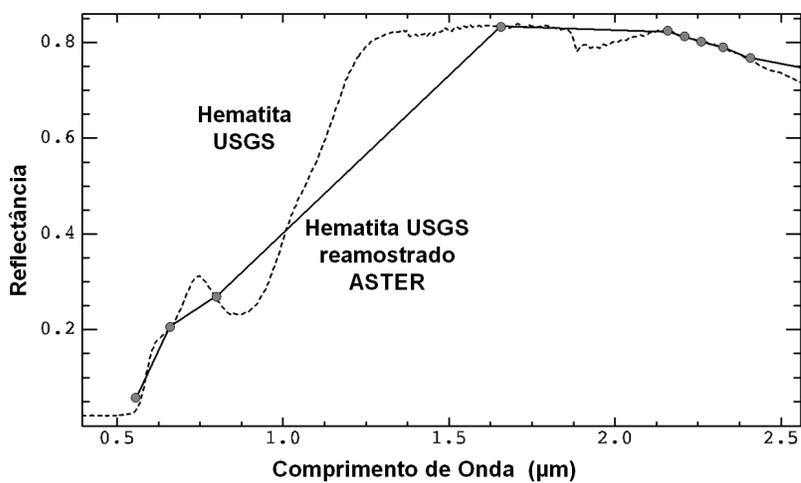
Os mapas das **Figs. 7a e 7b** mostram, em tons mais claros, as áreas mapeadas como ricas em caulinita e calcita, respectivamente. Essas áreas são coincidentes com as principais anomalias geoquímicas de gás (**Fig. 5**), consideradas como evidências diretas da presença de HCs *in situ* e, portanto, de maior prospectividade petrolífera. O efeito *bleaching* nos solos foi tentativamente mapeado em função da modificação das feições espectrais (VNIR) na hematita, que é um mineral genericamente abundante nos solos da área de estudo. A **Fig 6c** ilustra o espectro de hematita derivado da biblioteca espectral USGS utilizado para a SMA. A **Fig. 7c** ilustra o mapa de abundância de hematita obtido a partir da aplicação da técnica MTMF aos dados VNIR do ASTER, considerando a curva espectral deste mineral como *endmember*.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 6.** Espectros utilizados na classificação espectral. **(a)** Espectros de reflectância (VNIR-SWIR): a curva solid describe o espectro derivado de pontos da cena ASTER/VNIR-SWIR com alta concentracao de HCs no solo, segundo a geoquímica. Para efeito de comparação, a curva em pontilhado describe espectro de amostra de campo rica em caolinita, coletada no centro da anomalia sul e reamostrada para resolução do sensor ASTER. **(b)** Espectro de emissividade derivado de pontos da cena ASTER/TIR com alta concentração de HCs no solo comparado com espectro de emissividade calculado a partir da biblioteca JHU ( $E=1-R$ ). **(c)** Espectro de reflectância de hematita derivado da biblioteca espectral do USGS reamostrado para o sensor ASTER.

### Mapa evidencial de Vegetação

Com o objetivo de gerar um mapa da vegetação, os dados ASTER foram normalizados através do *Normalized Difference Vegetation Index* (NDVI) (Rouse *et al.* 1974). Este índice produz uma imagem que representa espacialmente a distribuição da vegetação predominantemente verde ou fotossinteticamente ativa com base na expressão  $(NIR-Red)/(NIR+Red)$ , onde NIR e Red equivalem, respectivamente, às bandas ASTER 3 e 2. A imagem da **Fig. 7d** apresenta, em tons claros e escuros, áreas de maior e menor densidade de vegetação, respectivamente.

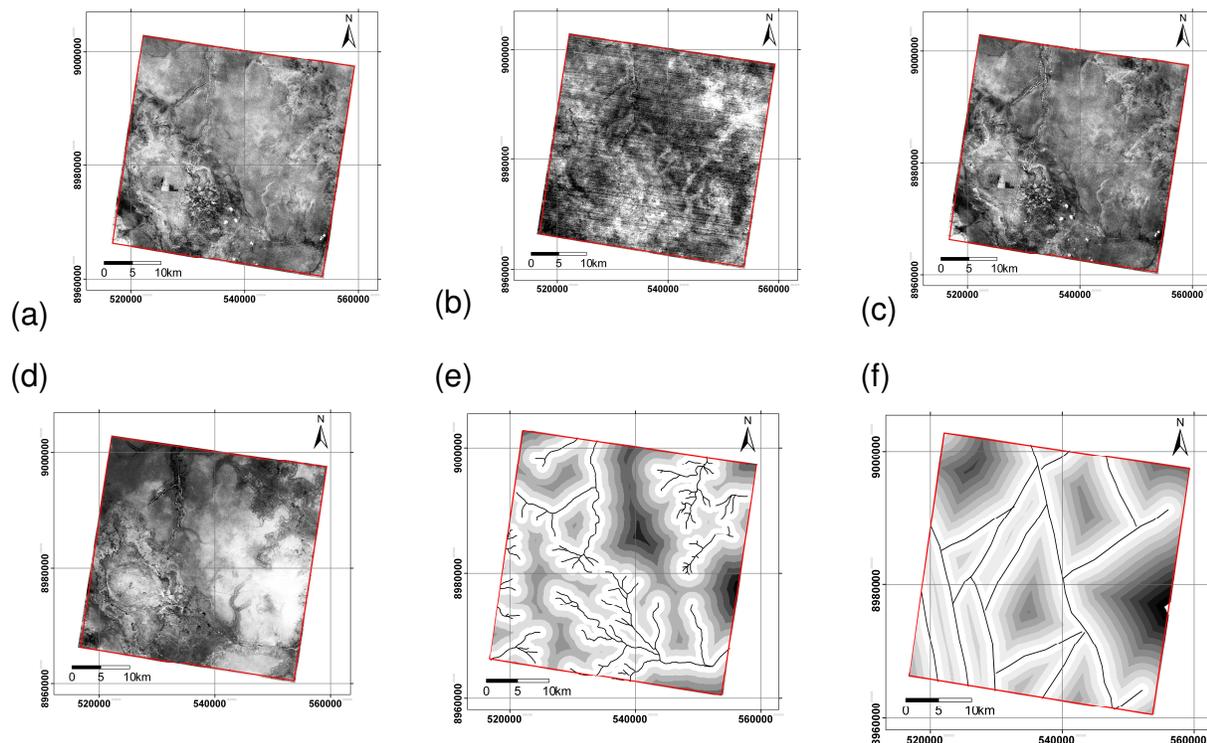
### Mapas evidenciais de lineamentos estruturais e rede de drenagem

O traço de drenagens estruturalmente controladas e lineamentos tectônicos utilizados neste trabalho foram derivados da interpretação da cena ASTER e integrados aos dados da carta geológica 1:500000 do Serviço Geológico Brasileiro (Serviço Geológico Brasileiro 2000). Sabe-se que quanto maior a proximidade de lineamentos estruturais ou da drenagem, maior a favorabilidade para a ocorrência de exsudações. Assim, mapas de proximidade com estas feições foram produzidos para indicação de áreas potencialmente mais prospectivas. Para que essa informação pudesse ser inserida na subsequente modelagem espacial, foram computadas áreas de influência (*buffers*) para cada unidade destas feições (**Figs. 7e e 7f**), tornando os mapas espacialmente mais representativos. Os mapas da área de influência (*buffer*) da rede de drenagem e dos lineamentos (i.e. falhas e fraturas) foram gerados com intervalos de 5km de distância.

## **5. Métodos**

A modelagem por Sistemas de Informação Geográfica (SIG) tem como propósito a combinação de dados de múltiplas fontes com o objetivo de descrever e analisar interações, realizar previsões a partir de modelos e prover suporte a tomadores de decisão (Bonham-Carter 1994). Na prática, é uma ferramenta útil para identificação indireta e geração de mapas de prospectividade de bens minerais, incluindo acumulações de HCs.

A produção dos mapas de prospectividade se baseia inicialmente em modelos teóricos do comportamento do objeto de interesse, neste caso exsudações de HCs. Estes modelos são fundamentais para integração e atribuição de pesos aos dados de entrada ou mapas evidenciais. Assim, os métodos para geração dos mapas de prospectividade podem ser divididos em dois grupos: (i) dirigido pelos dados (*data driven*), tal como Regressão Logística Ponderada (*Weighted Logistic Regression*), Redes Neurais e Pesos de Evidências (*Weights of Evidence*), quando o peso aos mapas evidenciais são determinados por critérios estatísticos; ou (ii) dirigido pelo conhecimento (*knowledge-driven*), tal como Lógica Fuzzy e Probabilidade Bayseana, quando o peso aos mapas evidenciais é determinado com base na experiência do profissional.



**Figure 7.** Mapas evidenciais derivados da cena ASTER e dos demais dados utilizados na modelagem espacial: (a) mapa de de abundância de caulinita; (b) mapa de abundância de calcita; (c) mapa de abundância de hematita ( $Fe^{3+}$ ); (d) mapa de abundância de vegetação; (e) mapa da rede de drenagens; (f) mapa de lineamentos, com *buffers* equidistantes de 5km. Os tons mais claros indicam presença da feição alvo, enquanto tons mais escuros indicam a ausência da mesma.

Neste trabalho, optou-se pelo emprego de duas aproximações: a Lógica Fuzzy e a Regressão Logística Ponderada. Esses métodos foram implementados com o auxílio

do software ArcSDM ([www.ige.unicamp.br/sdm](http://www.ige.unicamp.br/sdm)), o qual funciona como uma extensão livre do ArcGIS. Os mapas evidenciais, norteadores do modelo de prospectividade petrolífera na Bacia do Tucano norte, foram constituídos com base no modelo geológico-geoquímico-fisiográfico estabelecido anteriormente para a área de estudo.

### 5.1. Lógica Fuzzy

A Lógica Booleana, utilizada em modelagem espacial, estabelece que a pertinência dos dados é definida apenas como verdadeira (1) ou falsa (0). Isso pode implicar em uma simplificação dos resultados, principalmente quando os dados estão relacionados a fenômenos naturais. Em contraste, a Lógica Fuzzy permite que sejam definidas funções de pertinência em uma faixa contínua, gradacional, de valores entre 0 (falso) e 1 (verdadeiro) (Bonham-Carter 1994).

Dessa forma, a pertinência fuzzy (e.g., concentrações de HCs em solos numa escala contínua entre 0 e 1) reflete o “grau de verdade de uma proposta ou hipótese”. A pertinência fuzzy pode ser descrita por uma função linear ou mais complexa (i.e. *large*, *small*, *near*) com o objetivo de valorizar ou desvalorizar intervalos específicos do dado de entrada, a critério do usuário. Neste trabalho optou-se pelo uso das funções LARGE (eq. 1) e SMALL (eq. 2):

$$\mu(x) = 1/[1+(c/f_2)^{-(f_1)}] \text{ (eq. 1)}$$

$$\mu(x) = 1/[1+(c/f_2)^{(f_1)}] \text{ (eq. 2)}$$

onde  $c$  representa o dado de entrada (i.e. mapas de concentração de HCs, caulinita, carbonato, etc),  $(f_1)$  representa o espalhamento da distribuição ou gradiente da curva de distribuição de pertinências e  $f_2$  refere-se ao ponto de inflexão a partir dos quais os valores adquirem pertinências maiores.

A função Large foi empregada como função de pertinência para os mapas evidenciais de caulinita e calcita derivados do processamento dos dados ASTER nos intervalos do VNIR-SWIR e TIR. Optou-se por essa função para valorizar os valores relativamente mais altos de abundância destes minerais, os quais tendem a estar associados às exsudações. Em contrapartida, para os mapas de hematita e de vegetação utilizou-se a função Small, pois áreas com menor conteúdo e expressão

areal nesses materiais podem ser indicadoras de exsudações. Os mapas de distância aos lineamentos e drenagens também foram “fuzzificados” com a função Small, pois quanto menor a distância para estas feições (ou quanto maior a proximidade destas feições), maior a possibilidade de ocorrência de exsudações.

Os mapas de evidências fuzzificados podem ser combinados por diferentes operadores *fuzzy* (Bonham-Carter 1994, Looney & Yu 2000, Sawatzky 2007), dentre os quais se destaca o GAMMA, que compreende uma combinação entre os operadores SOMA e PRODUTO:

$$[\mu_{\text{combinação}} = (1 - \prod_{i=1}^n (1 - \mu_i))^\gamma \times (\prod_{i=1}^n (\mu_i))^{1-\gamma}] \text{ (eq. 3)}$$

onde  $\mu_i$  = é a pertinência fuzzy para o mapa i-n, e  $i=1,2,\dots, n$ -mapas a serem combinados. Esse operador proporciona uma maneira de contra-balancear o efeito otimista (“maximizante”) do operador SOMA e o efeito conservador (“minimizante”) do operador PRODUTO. Maiores valores de  $\gamma$  favorecem o resultado da SOMA;  $\gamma$  menores favorecem o resultado do PRODUTO. O operador GAMMA ( $\gamma=0,4$  e  $\gamma=0,8$ ) foi aqui utilizado para integração dos mapas evidenciais. Assim, tem-se um modelo mais conservador que valoriza o resultado do PRODUTO ( $\gamma=0,4$ ), bem como um modelo mais otimista que valoriza o resultador da SOMA ( $\gamma=0,8$ ) (**Fig. 8**).

## **5.2. Regressão Logística Ponderada (RLP)**

Regressão logística é um método de análise espacial cumulativa probabilística. O algoritmo aqui utilizado, o qual é do tipo dirigido pelos dados, minimiza o efeito da probabilidade inflacionada e, portanto, não requer independência entre os dados (Bonham-Carter 1994). Dessa forma, este método pode ser utilizado para modelagens com dados de SR, os quais tendem a apresentar dependência interbandas. Os pesos atribuídos aos mapas de evidência são baseados em métodos probabilísticos, aqui guiados pelos pontos com alta concentração de HCs totais ( $C_2-C_5$ ) no solo. O processamento inclui o cálculo da probabilidade *a priori*, pesos, contrastes, contrastes normalizados e pontos de quebra para gerar os padrões binários associados aos mapas de evidências. Em seguida, é realizado o cálculo do modelo-resposta de

probabilidades *a posteriori* e desvios-padrões associados. A etapa final do processo compreende a avaliação da eficiência do modelo.

Nesse trabalho, a probabilidade a priori refere-se à probabilidade de que a anomalia geoquímica de HCs irá ocorrer na área de estudo, com base nos dados geoquímicos (**item 4**). Com o objetivo de calcular a probabilidade a posteriori, mapas evidenciais (i.e. produtos gerados a partir do processamento dos dados ASTER, drenagens e lineamentos) serão utilizados em acordo com o modelo de detecção.

Para que os dados sejam apresentados como binários de “presença” ou “ausência” da evidência, os mesmos devem estar no intervalo [0,1]. Uma solução para forçar que uma variável permaneça compreendida no intervalo de [0,1] é utilizar a transformação logit: Logits = logaritmo natural da chance (*odds*). O termo “chance” é definido como razão da probabilidade de que um evento ocorra pela probabilidade de que ele não ocorra: Chance = Probabilidade/(1-Probabilidade) (e.g., Bonham-Carter, 1994).

Os dados devem ser também classificados com ascendentes ou descendentes para que a estatística (contraste, contraste normalizado) seja calculada da classe mais baixa para a mais alta ou da mais alta para a mais baixa, respectivamente. Em outras palavras, mapas de evidência ascendentes e descendentes tendem a ter seus valores baixos e altos correlacionados ao alvo, respectivamente.

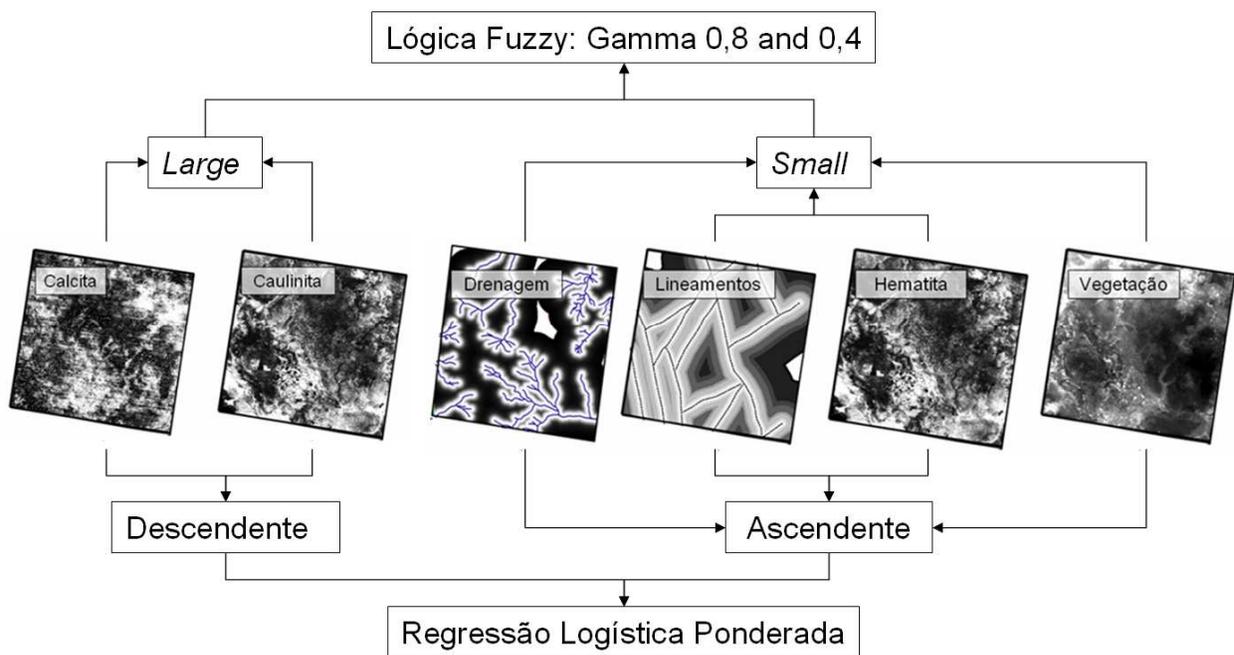
Neste trabalho, os mapas evidenciais de caulinita e calcita são descendentes, pois os altos valores destes indicadores estão correlacionados às exsudações. Em contrapartida, os mapas de evidência de vegetação, hematita, lineamentos e drenagens são ascendentes, pois seus baixos valores (ou menores distâncias) estão correlacionados com exsudações.

Para o processamento dos dados, o passo inicial para este tipo de modelagem é calcular o peso para cada mapa evidencial (i.e. minerais, vegetação, dentre outros). Cada evidência é associada a dois ponderadores (**eqs. 4 e 5**):  $W^+$  para evidência presente e  $W^-$  para evidência ausente. O  $W^+$  pode ser descrito como  $\log_e$  da divisão da probabilidade de um padrão binário estar presente nas áreas com presença de exsudação pela probabilidade da presença do padrão binário, dada a ausência de exsudação. O  $W^-$  é descrito como  $\log_e$  da divisão da probabilidade de um padrão

binário estar ausente, dada a presença de exsudação, pela probabilidade da ausência do padrão binário, dada a ausência de exsudação. Estes pesos podem ser expressos pelas seguintes equações:

$$W^+ \rightarrow \ln \frac{N(A \cap D) / N(D)}{N(A) / N(T)} \quad \text{e} \quad W^- \rightarrow \ln \frac{N(\bar{A} \cap D) / N(D)}{N(\bar{A}) / N(T)} \quad (\text{eqs. 4 e 5})$$

onde,  $N$  = células ou pixels,  $A$  = tema de estudo,  $D$  = exsudação e  $T$  = área total. Assim, para  $W^+$ , o numerador é a proporção de evidências no tema  $A$  e o denominador é a proporção do total ocupado por  $A$ . Para  $W^-$  o numerador é a proporção de evidências ausentes no tema  $A$  e o denominador é a proporção da área total não ocupada por  $A$ . Dessa forma,  $W^+ > 0$  indica uma associação positiva com feição presente, enquanto  $W^- > 0$  indica associação positiva com a feição ausente;  $W^+$  ou  $W^- = 0$  indicam nenhuma associação e  $W^+ < 0$  e  $W^- < 0$  indicam associação negativa com feição presente e associação negativa com a feição ausente, respectivamente.



**Fig. 8.** Fluxograma das etapas seguidas para modelagem espacial das exsudações de HCs por lógica Fuzzy (parte superior) e Regressão Logística Ponderada (parte inferior).

O cálculo do contraste entre os ponderadores é feito a partir da seguinte formula:  $C = (W^+) - (W^-)$ . O contraste reflete a intensidade da associação dos mapas

evidenciais com as exsudações. O contraste normalizado ou nível de confiança (*studentized contrast*) é estabelecido como:  $C/\sigma(C)$ , ou seja, o contraste dividido pelo desvio padrão dos dados, para que sejam evitados pontos de variância extrema nos modelos. Na prática, um nível de confiança entre 1,5 e 2 foi utilizado.

As variáveis-resposta podem ser calculadas pela expressão:

$$\text{Logit}(Y) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_kX_k, \text{ (eq. 6)}$$

onde “ $b_n$ ” são os coeficientes desconhecidos e os “ $X_n$ ” são as variáveis explanatórias. Estes coeficientes não podem ser determinados por mínimos quadrados ordinários, ou seja, uma inversão direta da matriz, visto que a equação não é linear. O método da máxima verossimilhança foi então utilizado para maximizar o valor de uma função log-verossimilhança, que requer uma solução iterativa. Assim, os coeficientes são obtidos simultaneamente sem assumir-se a independência condicional, gerando mapas com probabilidades a posteriori, coeficientes da regressão logística e erros associados (Bonham-Carter 1994, Agterberg & Bonham-Carter 1999, Mathew *et al.* 2007).

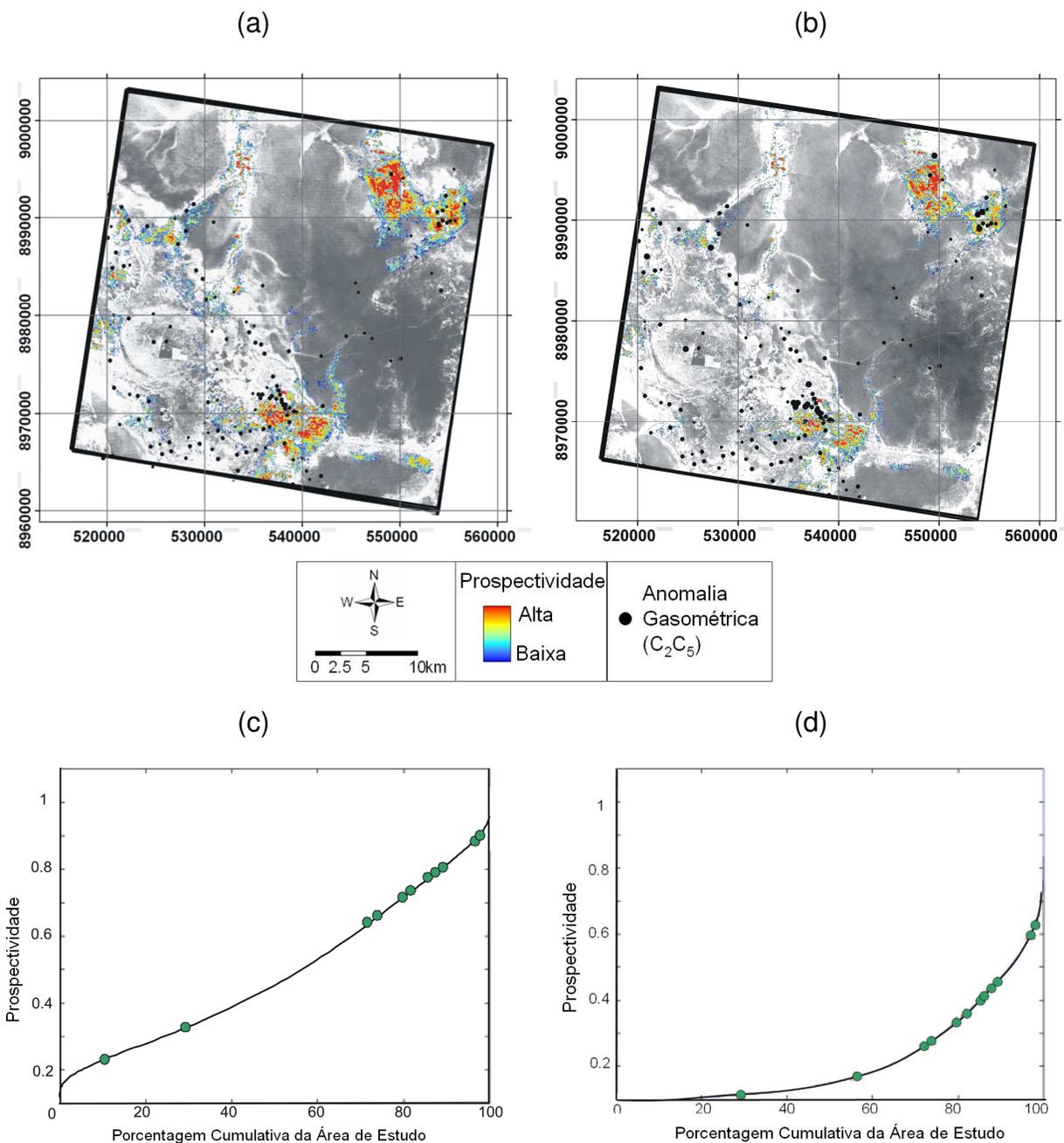
### **5.3. Validação dos Resultados**

Para validação dos resultados obtidos por Lógica Fuzzy e RLP, os mesmos foram confrontados com informações de campo, que neste caso correspondem aos pontos com medidas de gasometria em solo. Nesse caso, foi necessária uma avaliação do posicionamento dos pontos de treinamento (i.e. gasometria) em relação às áreas mapeadas como mais prospectivas por cada modelo. Na prática, essa comparação pode ser feita com o auxílio de gráficos da propectividade versus a frequência de área acumulada, onde a frequência de área acumulada computa porções (ou classes) de menor para maior propectividade (Sawatzky *et al.* 2007, Leite & Souza Filho 2009).

## **6. Resultados**

Os mapas evidenciais fuzzificados pela função Large (caulinita, calcita) e pela função Small (hematita, vegetação, drenagens, lineamentos) foram combinados pelo operador GAMMA, considerando um modelo mais expansivo ( $\gamma=0.8$ ) e outro mais restritivo ( $\gamma=0.4$ ). Os resultados são apresentados na **Fig. 9**. Os resultados são bastante satisfatórios, uma vez que incluem os pontos com alta concentração de HCs em solo,

além das cabeceiras de drenagens, contatos litológicos e lineamentos previamente indicados pela geoquímica. Em particular, as anomalias mais intensas estão claramente discriminadas nos modelos.



**Fig. 9.** Mapa de prospectividade petrolífera derivado por Lógica Fuzzy a partir do operador Gamma com  $\gamma = 0,8$  (a) e  $\gamma = 0,4$ . (b) Validação dos resultados para os mapas respectivos (c) e (d) considerando pontos com HCs (valores de  $C_2-C_5$  combinados) acima de 15 ppm.

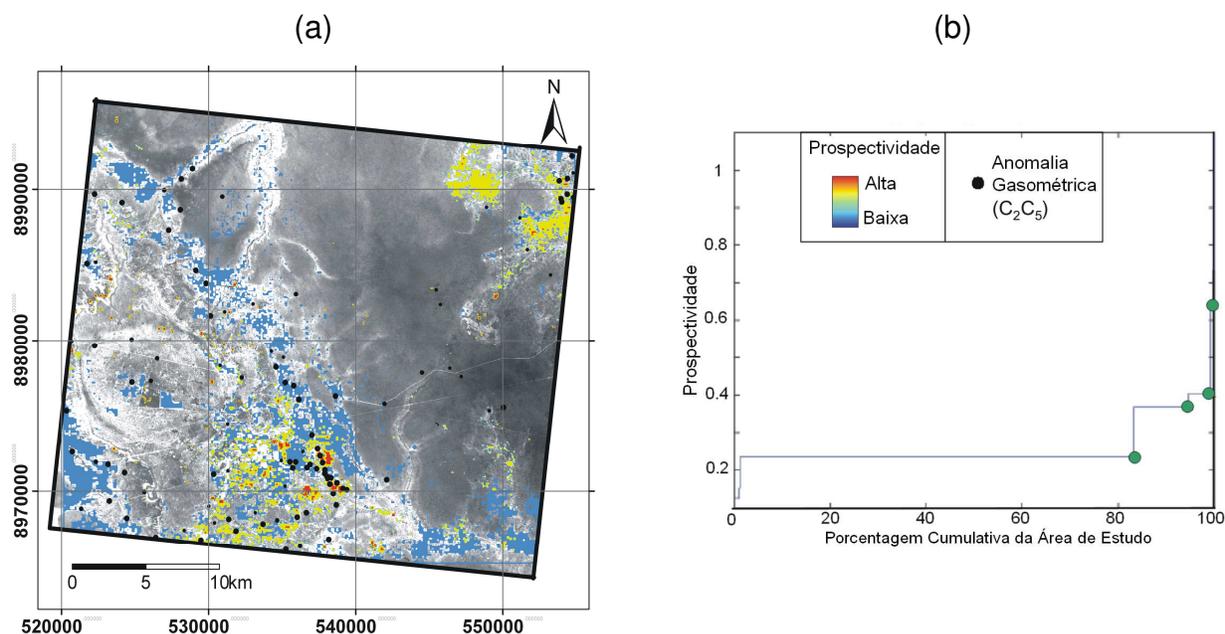
Os resultados obtidos com o operador GAMMA (0,4) são, como previsto, mais restritivos, mas ainda incluem as regiões de anomalias mais intensas. A combinação dos mapas de evidências pelo operador GAMMA (0,8) (**Fig. 9**) melhor mapeou os pontos reconhecidos como anômalos. Isso pode ser verificado pela avaliação visual do modelo e pelo gráfico de validação para os pontos com concentração de HCs (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> combinados) acima de 15 ppm (**Fig. 9**). O mapa gerado com o operador GAMMA 0.8 mostra propectividade entre 0.65 a 0.9 para os pontos de alta concentração gasométrica. Por sua vez, o mapa gerado com o operador GAMMA 0.4 mostra propectividade entre 0.25 e 0.7 para os mesmos pontos.

O mapa de propectividade petrolífera gerado a partir do método de Regressão Logística Ponderada (**Fig. 10**) incluiu positivamente os pontos gasométricos com concentração de HCs acima de 15 ppm, a despeito de apresentar reduzido número de classes de maior propectividade. Este modelo não só classifica os pontos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> > 15 ppm como favoráveis, mas sugere também que as regiões de cabeceira de drenagem, drenagem e contatos litológicos são potenciais para presença de exsudações – o que é condizente com o modelo geológico-fisigráfico estabelecido para a prospecção de HCs na Bacia Tucano Norte. O gráfico de propectividade versus a frequência de área acumulada (**Fig. 10b**) indica que os pontos de maior concentração de HCs em solos são classificados como regiões de alta propectividade para HCs.

## 6. Discussões

Os dados de gasometria foram utilizados como guias para as classificações e validações dos resultados obtidos neste trabalho. Observa-se, entretanto, que as amostras de solo para análises geoquímicas foram coletadas no início da década de 90 (Babinsk *et al.* 1993) e que a área de estudo foi imageada em 2006. Assim, assume-se que, nesse período, as exsudações foram constantes ou continuadas e/ou os efeitos por elas produzidos preservados, o que é bastante razoável considerando a escala de tempo geológico.

Os resultados obtidos com as técnicas de SMA a partir de espectros derivados de locais com alta concentração de HCs na própria cena são apropriados para o mapeamento minerais e elementos da cobertura relacionados à ocorrência de exsudações.



**Fig. 10.** (a) Mapa de prospectividade de HCs resultado da modelagem espacial por Regressão Logística Ponderada. (b) Validação dos resultados - os pontos com concentração de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> > 15 ppm estão ilustrados em círculos verdes.

A Lógica Fuzzy e a Regressão Logística Ponderada permitem a avaliação integrada de informações direta ou indiretamente derivadas das bandas ASTER posicionadas no VNIR-SWIR e TIR, o que não é possível através de outras técnicas, dadas as condições do modelo e a natureza dos dados. Deste modo, tais técnicas podem ser utilizadas como alternativas ou como complementares para avaliação ou associação de informações que muitas vezes precisam ser obtidas de modo segregado ao longo do espectro eletromagnético.

O resultado obtido pela Lógica Fuzzy (GAMMA 0.8) e Regressão Logística Ponderada com base no modelo teórico de prospectividade classificou como altamente favoráveis para acumulação de HCs os pontos com mais de 15 ppm de C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> em solo. Estes modelos não só classificaram estes pontos como favoráveis, mas indicaram que as regiões de cabeceiras de drenagem e drenagem e contatos litológicos são potenciais para presença de exsudações. Ambos os métodos, além de rápidos e de baixo custo, se mostraram eficazes para detecção remota de exsudações onshore de HCs. O modelo gerado pela Lógica Fuzzy apresenta a vantagem de não necessitar de pontos de treinamento (i.e. gasometria) para obtenção dos resultados. Ademais, o

processamento por Regressão Logística Ponderada requer maior capacidade computacional.

Para situações de exsudações, diferente da exploração mineral, uma única evidência pode não ser suficiente para a classificação da área como favorável à acumulação de HCs. Por exemplo, a presença de minerais específicos ou ausência de vegetação ou existência de fraturas, etc, de modo singular, não necessariamente está relacionada a exsudações. Considerando essa restrição, o operador GAMMA (0.8), que valoriza a soma, mas ainda se apresenta como um “ponderador” entre o efeito otimista da soma e pessimista do produto, mostrou os melhores resultados. Tal fato indica que no local onde há uma exsudação não necessariamente todos os fenômenos considerados no modelo teórico e tomados como evidências nos modelos espaciais devam ocorrer simultaneamente. Assim, o operador GAMMA é aqui selecionado para situações de tomada de decisão, pois engloba tanto altos de avaliações conservadoras quanto mais otimistas.

Na ausência de dados de geoquímica de HCs, espectros de caulinita e de calcita podem ser utilizados em substituição aos espectros de campo derivados de locais anômalos para HCs, dada a similaridade destes com os espectros derivados de locais com alta concentração de HCs verificados no campo e nas imagens. Assim, dados similares aos aqui utilizados podem ser derivados de dados ASTER e, em seguida, integrados por Lógica Fuzzy sem necessidade de pontos de treinamento – ou seja, resultados similares podem ser alcançados sem dados de geoquímica de superfície.

## **7. Conclusões**

A *spectral mixture analysis* (SMA) dos dados VNIR-SWIR e TIR do sensor ASTER permitiu a geração de mapas de abundância de caulinita, calcita, hematita e vegetação. Em paralelo, a interpretação das imagens possibilitou a geração de mapas da rede de drenagem e lineamentos estruturais.

Considerando o modelo geológico-geoquímico-fisiográfico de prospectividade petrolífera aqui estabelecido para Bacia Tucano do Norte, esses mapas foram utilizados como mapas evidenciais no processo de integração e análise espacial de dados por Lógica Fuzzy (GAMMA) e Regressão Logística Ponderada. Os resultados derivados dos modelos foram bastante positivos, visto que as áreas mapeadas como de maior

prospectividade mostraram-se coincidentes espacialmente aos pontos de maior concentração de HCs determinados pela geoquímica de solos. A Lógica Fuzzy, em comparação com a Regressão Logística Ponderada, requer menor robustez computacional e não necessita de dados de treinamento (i.e. de campo ou gasometria).

As técnicas aqui apresentadas possibilitaram o mapeamento remoto de exsudações na Bacia do Tucano Norte indicando o potencial, agilidade e baixo custo da aplicação de dados de sensoriamento remoto em associação com técnicas de processamento espectral e modelagem espacial 2D para exploração petrolífera.

## 8. Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras pela disponibilização dos dados de geoquímica de solo, a Raimundo Almeida Filho do Instituto Nacional de Pesquisa Espacial (INPE) pelas informações de campo e a Emilson Leite da Universidade Estadual de Campinas pela ajuda na validação dos resultados.

## 9. Referências Bibliográficas

- Abrams M., Hook S.J., Ramachandran B. 2002. *ASTER User Handbook - Version 2*, Jet Propulsion Laboratory, 135pp.
- Agterberg F.P. & Bonham-Carter G.F. 1999. Logist Regression and Weights of Evidence Modeling in Mineral Exploration. In Proc. *APCOM'99, Golden, Colorado*. p.583-590.
- Almeida-Filho R., Miranda F.P., Yamakawa T., Bueno G.V., Moreira F.R., Camargo E.G., Bentz C.M. 2002a. Data integration for a geologic model of hydrocarbon microseepage areas in the Tonã Plateau region, North Tucano basin, Brazil. *Can. J. Remote Sensing*, 28 (1): 96–107.
- Araújo H.A. e Rodrigues R.S. 2005. Monitoramento da Precipitação no Estado da Bahia. Superintendência de Recursos Hídricos da Bahia. Salvador-BA. Disponível em [www.srh.ba.gov.br/](http://www.srh.ba.gov.br/) Consultado em 15/04/2006.
- Babinski N.A., Santos R.C.R., Bueno G.V., Guimarães M.F., Freire A.F.M., Gouveia C.A.S., Almeida M.F., Volpan A.G. 1993. Prospecção geoquímica de superfície (gasometria e microbiologia de petróleo) na bacia de Tucano Norte. *CENPES/SINTEP/MCT*, 650–15.106. Relatório Não Publicado, 15 pp.
- Barbosa J. S. F. & Dominguez J. M. L. 1996. *Geologia da Bahia*. Texto Explicativo, SGM, Salvador (Ba), 400 pp.
- Boardman J. W., Kruse F. A., Green R.O. 1995. Mapping target signatures via practical unmixing of AVIRIS data. In: *Summaries, Fifth JPL Airbone Earth Science*.
- Boardman J. W. 1998. Leveraging the High Dimensionality of AVIRIS Data for Improved Sub-Pixel Target Unmixing and Rejection of False Positives Mixture Tuned Matched Filtering. *AVIRIS Proceeding*, JPL Publication, pp.: 97-21.
- Bonham-Carter G. F. 1994. *Geographic Information Systems for Geoscientists: Modeling with GIS*. Pergamon ed. Ontario-Canadá, 400 pp.
- Clarke R.H. & Cleverly R.W. (1991). Petroleum seepage and post accumulation migration. In: W. A. England e A. J. Fleet, (eds.) *Petroleum Migration*. Geol. Soc. Sp. Publ., Geological Society of London, 59, pp.: 265-271.
- Clayton, C.J., M.D. Lines, and S. J. Hay. (1991). Leakage and seepage, an explorer's guide: BP internal report, now available from Robertson Research International, 65 p.

- Donovan, T. J., Forgey, R. L. & Roberts, A. A. 1979. Aeromagnetic detection of diagenetic magnetite over oil field. *The AAPG Bulletin*, 63: 245-248.
- Hook S., A. R. Gabe U. A. R., A. A. Green A.A. Kealy P.S. 1992. A Comparison of Techniques for Extracting Emissivity Information from Thermal Infrared Data for Geologic Studies. *Remote Sensing of Environment*. 42:123-135
- Iwasaki, A.; Tonooka, H. Validation of crosstalk correction algorithm for ASTER/SAWIR. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, v. 43, n. 12, p. 2747-2751, 2005.
- Johnson B.R. 1998. Inscene Atmospheric Compensation: Application to the SEBASS Data Collected at the ARM Site, Part I. *Aerospace Report ATR-99(8407), Part I*.
- Klusman R. W., Saeed M.A., Abu-Ali M.A. 1992. The Potential Use of Biogeochemistry in the Detection of Petroleum Microseepage. *AAPG Bulletin*, (76): 851-863.
- Kruse F. A., Lefkoff A. B., Boardman J. B., Heidebrecht K. B., Shapiro A. T., Barloon, P. J., e Goetz A. F. H. 1993. The Spectral Image Processing System (SIPS) - Interactive Visualization and Analysis of Imaging spectrometer Data. *Remote Sensing of Environment*, 44:145-163.
- Lammoglia T, Souza Filho CR, Almeida Filho R. 2007, Caracterização de Microexsudações de Hidrocarbonetos na Bacia do Tucano Norte (BA) por Geoestatística, Classificação Hiperespectral e Redes Neurais. *Revista Brasileira de Geociências*, **37**:798-811.
- Leite E.P. & Souza Filho C.R. 2009. Artificial Neural Networks Applied to Mineral Potential Mapping for Copper-Gold Mineralizations in the Carajás Mineral Province, Brazil. *Geophysical Prospecting*, **57**:1049-1065.
- Looney C.G. & Yu H. 2000. Special Software Development for Neural Network and Fuzzy Clustering Analysis in Geological Information Systems. *Geological Survey of Canada*, 34 pp.
- Magnavita L, Destro N., Carvalho M. S. S., Milhomen P. S., Souza-Lima W. 2003. Bacia de Tucano. *Fundação paleontológica PHOENIX*. Ano 5. n52. Disponível em [http://www.phoenix.org.br/Phoenix52\\_Abr03.htm](http://www.phoenix.org.br/Phoenix52_Abr03.htm). Consultado em 16/05/06.
- Mathew J., Jha V.K., Rawat G.S. 2007. Weights of evidence modelling for landslide hazard zonation mapping in part of Bhagirathi valley, Uttarakhand. *Research Articles. Current Science*, 92(5): 628.
- Noomen M.F. 2007. Hyperspectral reflectance of vegetation affected by underground hydrocarbon gas seepage, International Institute for Geo-information Science & Earth Observation, Enschede, the Netherlands (ITC), 151p.
- Oliveira W.J. 1998. *Caracterização das emanações gasosas de hidrocarbonetos na região do Remanso do Fogo (MG), através do uso integrado de sensoriamento remoto, geoquímica, geofísica, geologia estrutural e espectrometria de reflectância*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas-SP, 239 p.
- Rolim J. L. 1984. *Estudo da Sequencia Clástica e Carbonática da Serra do Tonã Macururé, Estado da Bahia*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Geociências, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul, 155 p.
- Rouse J.W., Haas R.H., Schell J.A., Deering D.W., Harlan J.C. 1974. *Monitoring the vernal advancement of retrogradation of natural vegetation*. 1 ed. Pasadena: JPL Publication (NASA/GSFC), 151 pp.
- Salisbury J.W., Walter L.S., Vergo N., D'Aria M. D. 1991. *Infrared (2.1-25um) Spectra of Minerals*. The John Hopkins University Press. Baltimore, Maryland, 267 pp.
- Sawatzky D.L., Raines G.L., Bonham-Carter G.F., e Looney, C.G., 2007, Spatial Data Modeller (SDM): ArcMAP 9.2 geoprocessing tools for spatial data modelling using weights of evidence, logistic regression, fuzzy logic and neural networks. [www.ige.unicamp.br/sdm/](http://www.ige.unicamp.br/sdm/)
- Schumacher D. 1996. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments, In D. Schumacher e M. A. Abrams (eds.) *Hydrocarbon Migration and its Near Surface Expression*. AAPG Memoir 66, pp.: 71-89.
- Serviço Geológico do Brasil (CPRM). 2000. *Carta Geológica*. Escala 1:500000.
- Souza Filho C.R. Tápia C.H., Crosta A.P., Xavier R.P. Infrared spectroscopy and ASTER imagery analysis of hydrothermal alteration zones at the Quellaveco porphyry-copper deposit, southern Peru. In: ASPRS Annual Conference, 2003, Anchorag, Alaska, 2003, Anchorag, Alaska. Proceedings of the 2003 ASPRS Annual Conference. American Society of Photogrammetry and Remote Sensing, 2003. v. 1. p. 1-10.

- Souza-Filho CR, Augusto V.A., Oliveira W.J., Lammoglia T. 2008. Detecção de Exsudações de Hidrocarbonetos por Geobotânica e Sensoriamento Remoto Multi-Temporal: Estudo de Caso no Remanso do Fogo (MG). *Revista Brasileira de Geociências*, **38**: 228-243.
- Thompson CK, Saunders DF, Burson KR. 1994. Model advanced for hydrocarbon microseepage, related alterations. *Oil & Gas Journal*. ABI/INFORM Global, **84**: 95-99.
- Van der Meer F., Van Dijk P., Van der Werff H., Yang, H. 2002. Remote Sensing and Petroleum Seepage: a review and case study. *Terra Nova*, 14 (1): 1-17.
- Yang H., Zhang, J., Van der Meer F., Kroonerberg B. 1998. Geochemistry and Field Spectroscopy for detecting hydrocarbon Microseepage. *Terra Nova*, 10: 231-235.
- Young S.J. 1998. Inscene Atmospheric Compensation: Application to the SEBASS Data Collected at the ARM Site, Part II. *Aerospace Report ATR-99(8407), Part II*.