

Discriminação entre solos contaminados com hidrocarbonetos e vegetação em estado avançado de senescência através de espectroscopia de refletância

Rosa Elvira Correa Pabón¹
Carlos Roberto de Souza Filho¹
Lucíola Alves Magalhães²

¹ Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Caixa Postal 6152 - 13083-970 - Campinas - SP, Brasil
{jrosa83, beto}@ige.unicamp.br

² Embrapa Monitoramento por Satélite
Av. Sd. Passarinho, 303 - Jardim Chapadão, 13070-115 - Campinas - SP, Brasil
luciola.magalhaes@embrapa.br

Abstract. Reflectance spectroscopy and hyperspectral remote sensing techniques have been successfully applied to direct and indirect detection of hydrocarbons soils. However, spectral similarities between soils contaminated by hydrocarbons and senescent vegetation may cause significant misclassification results. An experiment was conducted between April – May 2010 in real scale to simulate small volume hydrocarbons (PHC) spills along pipelines. Three trenches (with 300 m³ each) were installed in an experimental farm in order to represent non-contaminated soils (CTR); soils contaminated with gasoline (GSL), and soils contaminated with diesel (DSL). The simulation consisted of daily spills of 0.67 L/m³ of each fuel in an Oxisol. This type of soil is widespread in tropical countries and particularly in Brazil. Vegetation canopy and soil spectral data were acquired in-situ over this controlled contamination field experiment. Main absorption features were identified in both, vegetation canopy and soils, and these absorption bands were used to recognize optimal spectral intervals to discriminate between these targets. Six spectral intervals were selected: (i) 399 – 750 nm; (ii) 756 – 1085 nm; (iii) 1116 – 1284 nm; (iv) 1665 – 1789 nm; (v) 2138– 2233 nm; and (vi) 2236 – 2436 nm. Continuum removed was applied in each interval in order to enhance the spectral features. Discrimination between bare soils and senescent vegetation was possible used features in intervals (ii), (iii) and (vi). These ranges showed nanometric spectral differences between these targets, making complex to separate them, even considering mineralogical characteristics of soil.

Keywords: soil, senescent vegetation, controlled experiment, contamination, hydrocarbon, reflectance spectroscopy

1. Introdução

Os métodos atuais de detecção de vazamentos em dutos, baseados em quedas de pressão e inspeções locais, não permitem a identificação precoce de vazamentos de pequeno porte. Assim, é possível que estes vazamentos ocorram ao longo do tempo sem serem notados, causando danos ao meio ambiente a partir da contaminação de solos e aquíferos, ou mesmo colocando em risco a saúde da população próxima ao vazamento (Cripps, 1992; Iturbe *et al.*, 2007). A espectroscopia de refletância e o sensoriamento remoto hiperespectral têm sido utilizados em diversos estudos visando a detecção de vazamentos de hidrocarbonetos (HCs), seja pelas alterações no sistema vegetação/solo induzidas pela contaminação (Smith *et al.*, 2004; Noomen *et al.*, 2006; Sanches *et al.*, 2013a), ou mesmo, pela detecção direta da presença do HC no solo (Chakraborty *et al.*, 2010; Van Der Meijde *et al.*, 2013). A detecção direta do HC pode ser realizada a partir da identificação de feições de absorção características, centradas em 1730 nm e 2310 nm (Cloutis, 1989). No entanto, essas análises têm mostrado que os espectros dos solos contaminados podem ser confundidos e, erroneamente classificados, como vegetação seca ou em estágio avançado de senescência (Khanna *et al.*, 2013; Kokaly *et al.*, 2013). Tal fato explica-se pelas feições da celulose e lignina presentes nas plantas em estágio final do ciclo fenológico, que ocorrem em torno de 1728 nm e 1770 nm. Nesse contexto, o presente estudo explora a possibilidade de mapear, simultaneamente,

solos contaminados com HCs e diferentes espécies vegetais em estado de estresse ou senescência, a partir da espectroscopia de refletância. foram Os dados utilizados foram levantados em campo durante um experimento realizado em escala real, com o objetivo de simular pequenos vazamentos de HCs ao longo de dutos de transporte de combustíveis.

2. Materiais e Métodos

Os dados de refletância foram obtidos de um experimento realizado em condições semi-controladas em uma área experimental do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas da Universidade Estadual de Campinas (CPQBA – UNICAMP). Foram utilizadas cinco espécies vegetais: *Brachiaria brizantha* (braquiária), *Saccharum spp* (cana de açúcar), *Phaseolus vulgaris* (feijão), *Neonotonia wightii* (soja perene) e *Zea mays* (milho), e dois tipos de combustíveis: gasolina e diesel (cf. detalhes do experimento em (Sanches *et al.*, 2013a; b). O solo do experimento é classificado como latossolo vermelho eutroférico. Estes solos originam-se de rochas básicas da Formação Serra Geral/Bacia do Paraná e têm ampla ocorrência no país, incluindo setores dos estados de Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Nestes estados está concentrada grande parte da malha dutoviária de transporte de HCs do país.

As espécies vegetais foram plantadas em três canteiros (300 m² cada), submetidos a três tratamentos: (i) canteiro irrigado somente com água, representando o controle (CTR), (ii) canteiro irrigado com água e contaminado com diesel (DSL), e (iii) canteiro irrigado com água e contaminado com gasolina (GSL) (Figura 1).

O espectrorradiômetro portátil utilizado para o levantamento dos dados espectrais foi o *FieldSpec® 3Hi-Res*, da *Analytical Spectral Devices Inc.* Este equipamento detecta a radiação eletromagnética no intervalo espectral de 350 a 2500 nm e possui alta resolução espectral: 3 nm (350 – 1000 nm), 8,5 nm (1000 – 1850 nm) e 6,5 nm (1800 – 2500 nm). Os intervalos de amostragem são de 1,4 nm entre 350 – 1000 nm, e 2 nm no intervalo entre 1000 – 2500 nm, possuindo mais de 2150 canais individuais. Foi utilizada uma lente de 5° de abertura, conferindo um IFOV (*Instantaneous Field Of View* – campo de visada instantânea) de 30 cm de diâmetro. A calibração do aparelho foi feita a partir de uma placa *Spectralon* e a aquisição das leituras ocorreram entre 10:00 e 14:00 h. As medidas espectrais da vegetação foram realizadas através da medição do dossel das culturas com o uso de uma plataforma deslizante (PTF), com 3,65 m de altura e 6 m de comprimento. Posicionada em uma barra de ferro na porção superior da plataforma há uma bandeja acoplada, também deslizante, que acomodou o espectrorradiômetro durante o levantamento dos dados. As medições espectrais foram realizadas na porção central de cada parcela visando eliminar a influência das bordas, resultando em uma média de dez leituras por cultura. As leituras espectrais do solo foram realizadas com auxílio de um *soil probe* (Tabela 1). O período de vazamento de combustíveis no experimento durou um mês. Em 14/Maio/2010, 2800 litros de combustível haviam sido vazados. Ao final do experimento, em 29/Maio/2010, o volume acumulado chegou a 3800 litros.

Tabela 1. Data das medições espectrais realizadas no dossel e nos solos. As colunas sombreadas em cinza representam os dados espectrais utilizados na análise deste estudo.

Medições		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
CTR	Data da medição			29/Abril		05/Mai		11/Mai	14/Mai	29/Mai
DSL	Data da medição	20/Abril		30/Abril	03/Mai	05/Mai	06/Mai	13/Mai	14/Mai	27/Mai
	Volume de DSL (L/m ³)	0,0		2,7	2,7	4,0	4,7	8,0	8,7	12,7
GSL	Data da medição		27/Abril	29/Abril	03/Mai	05/Mai	05/Mai	12/Mai	18/Mai	27/Mai
	Volume de GSL (L/m ³)		2,0	2,7	2,7	3,3	5,3	7,3	10,0	12,7

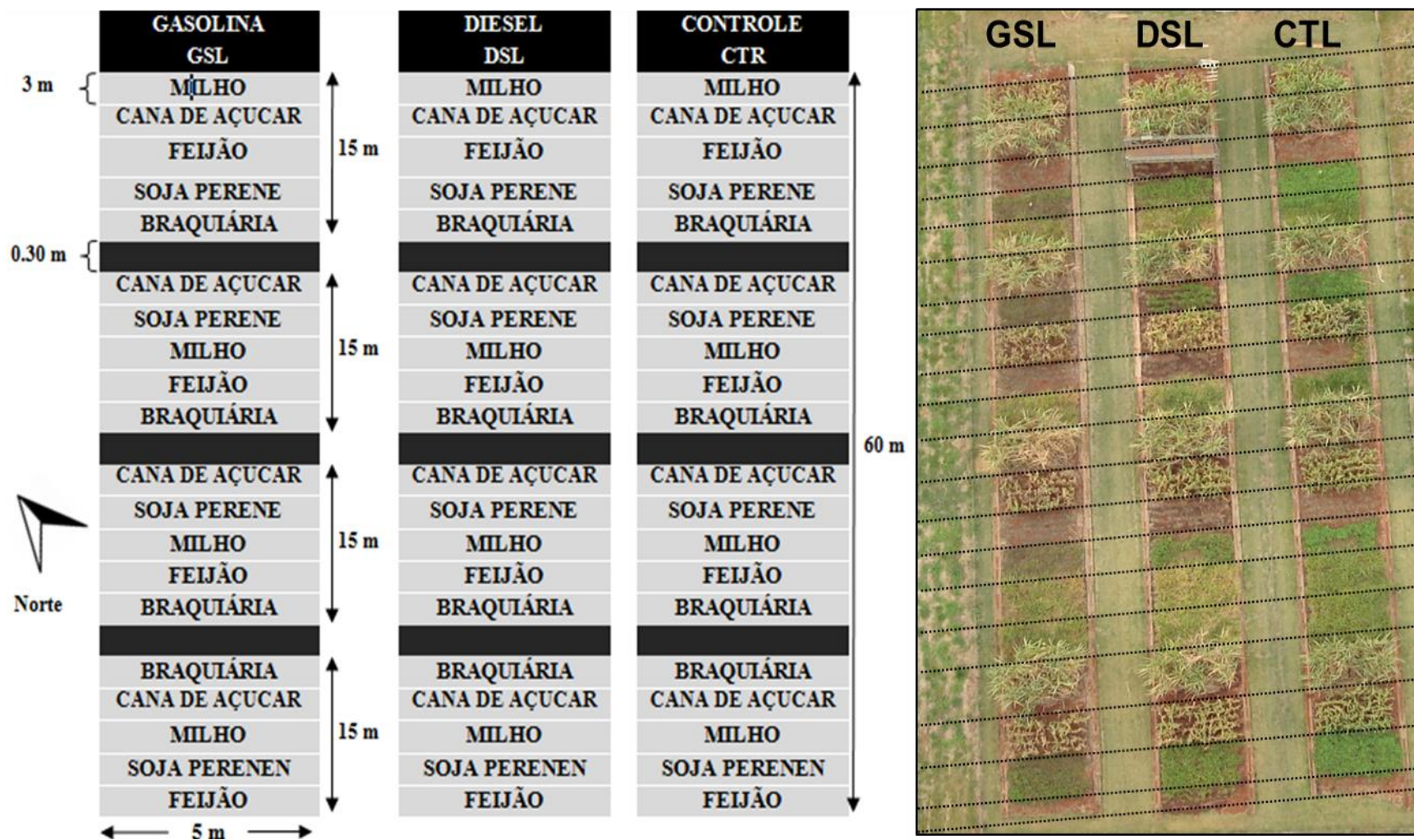


Figura 1. Croqui e foto aérea do experimento. As colunas representam os três canteiros, sendo um para cada tratamento: controle - CTR, diesel - DSL, e gasolina - GSL. Dentro de cada canteiro existem quatro blocos, com cinco parcelas cada, uma para cada culturas plantada, fornecendo assim, quatro repetições por tratamento.

Os espectros de refletância de solo e dossel obtidos no campo foram analisados para identificação das principais feições de absorção características desses alvos. A análise possibilitou o estabelecimento das regiões espectrais que melhor separam os solos contaminados com HCs e a vegetação em estado avançado de senescência.

3. Resultados e Discussões

Os gráficos exibidos na Figura 2 apresentam as curvas espectrais médias das espécies vegetais e dos solos dos três tratamentos em 14 de Maio e 29 de Maio. As medições do dossel têm interferência da atmosfera. Assim, a região entre 1350 nm – 1440 nm e 1790 nm – 1980 nm foram desconsiderados nas análises espectrais do dossel. Também foi desconsiderada a região acima de 2450 nm, devido ao ruído excessivo nesta porção do espectro. Embora os dados espectrais dos solos tenham sido obtidos por sonda de contato e, portanto, sem interferência da atmosfera, os comprimentos de onda supracitados também foram

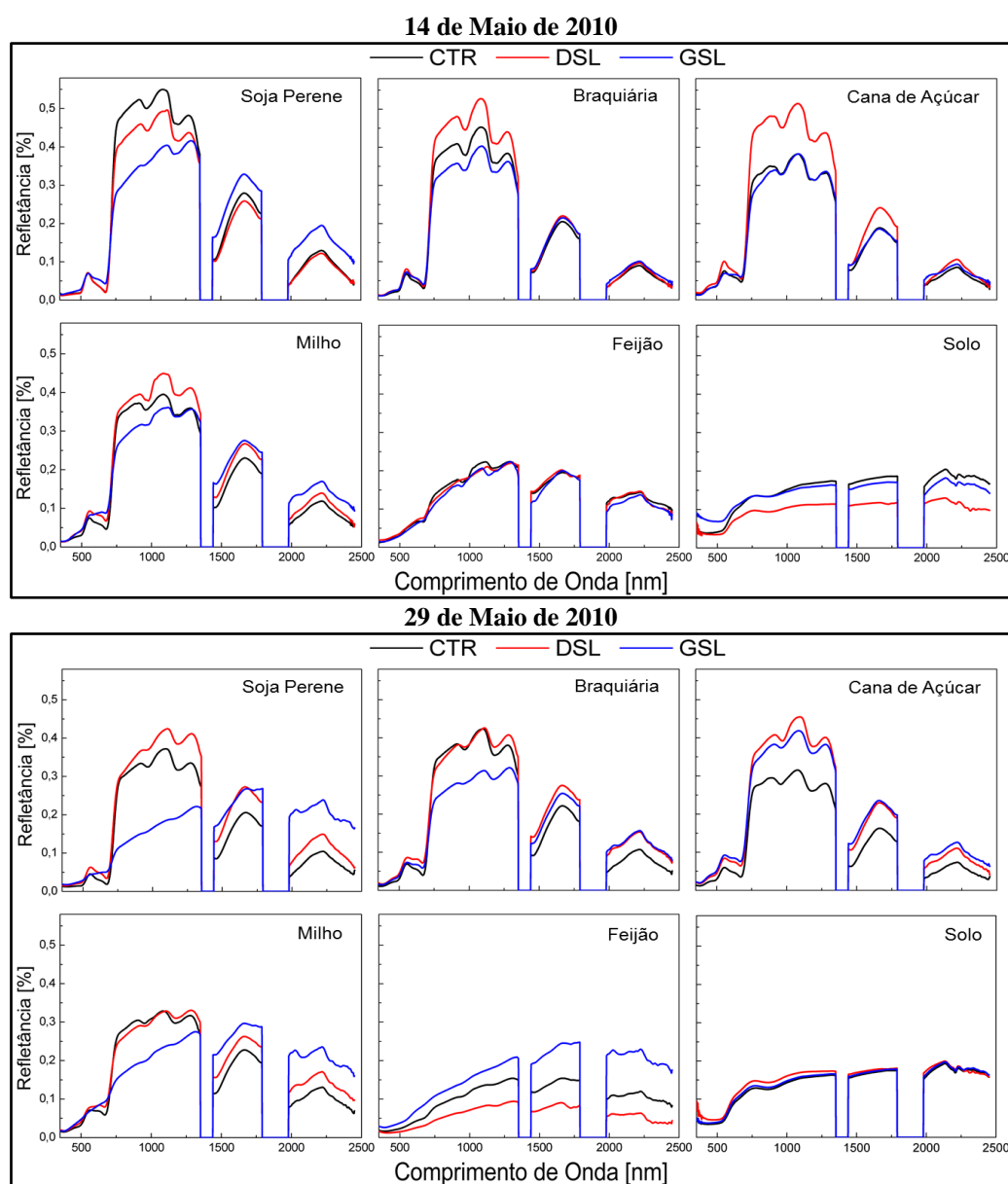


Figura 2. Espectros de refletância médios dos dosséis das cinco culturas e dos solos para os três tratamentos (Controle - CTR, Diesel - DSL, Gasolina - GSL).

desconsiderados na análise visando tornar equivalente a comparação entre as escalas de amostragem.

Ao se comparar a refletância das cinco culturas no dia 14/Maio, observa-se que a soja perene, a braquiária e a cana de açúcar, nos três tratamentos, e o milho no CTR e DSL, apresentam curvas espectrais típicas de vegetação sadia e densa. A vegetação sadia é caracterizada por bandas de absorção nos comprimentos de onda azul e vermelho (~460 nm e ~650 nm) devidas aos pigmentos foliares. Também se observa duas bandas de absorção em ~967 nm e ~1191 nm, relacionadas à água intrafoliar. Os espectros de refletância das mesmas cinco culturas em 29/Maio indicam que a cana de açúcar dos três tratamentos, a soja perene do CTR e do DSL, e a braquiária do CTR, ainda apresentavam curvas espectrais de vegetação sadia. Em 14/Maio, o espectro de refletância do milho do tratamento GSL apresentava curva espectral de vegetação estressada. Na vegetação estressada ou em estado avançado de senescência, ocorre a diminuição da absorção no vermelho devido à perda de clorofila. Adicionalmente, as feições relacionadas à celulose e lignina (em 1728 nm, 1769 nm, 2276 nm, 2311 nm, 2349 nm e 2416 nm) tornam-se mais evidentes. Na mesma data, a cultura do feijão, nos três tratamentos, mostrava avançado estado de senescência e seu comportamento espectral equiparava-se e ao de uma folha seca, com uma gradiente ascendente entre os comprimentos de onda do visível azul ao vermelho (Sanchez et. al., 2013a). O avanço na senescência implica em uma maior exposição do solo e uma maior mistura na resposta espectral do dossel. Em 29/Maio, a braquiária do DSL e da GSL e o milho do CTR e do DSL exibiam espectros de vegetação estressada. A soja perene e o milho do tratamento GSL, e o feijão dos três tratamentos, apresentavam um comportamento de vegetação em estado avançado de senescência.

Os espectros de refletância dos solos mostram que os mesmos apresentam feições da hematita (525 nm e 889 nm), gibbsita (2269 nm) e caulinita (2181 nm, 2206 nm, 2313 nm, 2354 nm, 2382 nm). No solo contaminado com DSL, as feições da gibbsita em 2269 nm, e da caulinita em 2313 nm e 2354 nm, são mais profundas, e encontram-se ligeiramente deslocadas para 2275 nm, 2310 nm e 2350 nm, respectivamente. Além disso, estes solos exibem duas feições de absorção em 1725 nm e 1760 nm. Cabe ressaltar que estas feições são mais profundas no solo com maior concentração de DSL, ou seja, o solo coletado no dia 29 de Maio (12,7 L/m³). Como a única diferença entre o tratamento CTR dos demais é a ausência do contaminante, conclui-se que a variação espectral observada entre as medições do tratamento DSL é consequência da presença do HC no solo. Por outro lado, o solo do tratamento GSL não apresenta variações espectrais que permitam separá-lo do solo CTR. Assim, verifica-se que a detecção direta da GSL no solo exposto não é possível.

Com o intuito de realçar as feições espectrais relacionadas com as propriedades de interesse dos alvos analisados, transformações espectrais, como a remoção do contínuo, são frequentemente utilizadas nas análises de dados. Este método normaliza o espectro de refletância e isola as feições de absorção de forma a permitir a comparação de bandas de absorção sob uma base comum (Kokaly, 2001). A remoção do contínuo foi aplicada aos espectros do feijão e do solo em seis intervalos espectrais: 399 – 750 nm, 756 – 1085 nm, 1116 – 1284 nm, 1665 – 1789 nm, 2138 – 2233 nm e 2236 – 2436 nm. Esses intervalos compreendem as principais bandas de absorção dos espectros da vegetação e do solo como pode ser observado na Figura 3. A discriminação entre o solo exposto e a vegetação estressada e senescente foi possível com base nas feições de absorção centradas entre 756 – 1085 nm, 1116 – 1284 nm e 2318 – 2233 nm. No intervalo entre 756 – 1085 nm, a discriminação entre os alvos de interesse foi devida a presença de hematita no solo, que gera uma absorção em 889 nm. A feição encontrada nas plantas estressadas, em torno de 960 nm, é devida a variações no conteúdo de água intrafoliar. No intervalo entre 1116 – 1284 nm, as



14 de Maio de 2010

29 de Maio de 2010

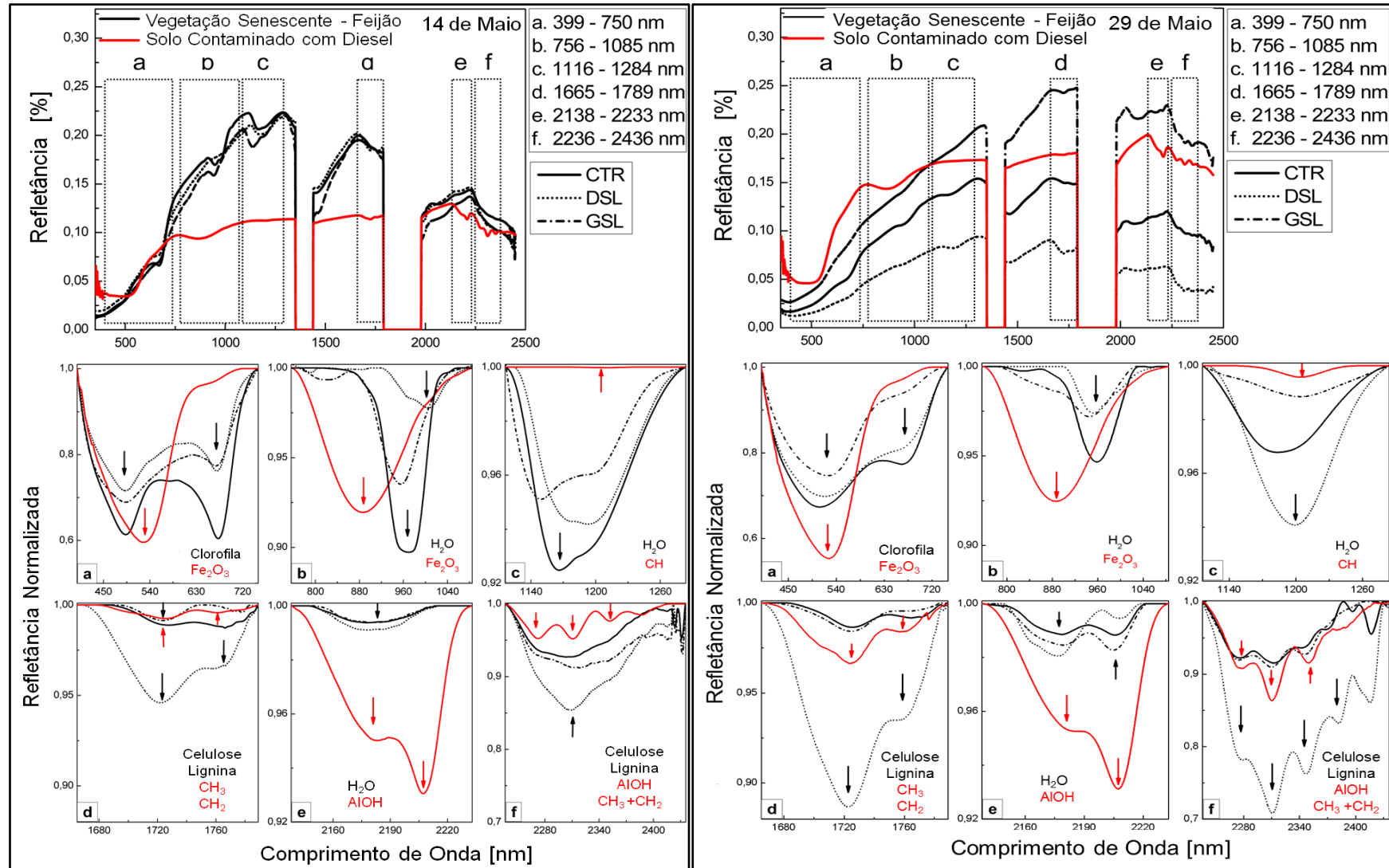


Figura 3. Espectros de dossel do feijão e do solo contaminado com DSL, mostrando os seis intervalos espectrais utilizados na análise com contínuo removido.

plantas apresentam outra banda de absorção devido à água intrafoliar. O solo contaminado com DSL também exibe uma feição nesse intervalo (~1205 nm); entretanto, a mesma é muito sutil e somente ocorre quando a concentração de contaminante é alta. No intervalo entre 2318 – 2233 nm, o espectro do solo apresenta feições de absorção características da caulinita, as quais são bem definidas e diferenciadas das absorções produzidas por componentes da vegetação estressada. Embora nas medidas do dossel da vegetação em senescência avançada a fração de solo exposto tenha aumentado, as feições diagnósticas da caulinita não se tornaram proeminentes. As plantas mais estressadas apresentam menor profundidade das feições de absorção no VIS e NIR (399 – 750 nm, 756 – 1085 nm, 1116 – 1284 nm) e maior profundidade das feições no SWIR (1665 – 1789 nm, 2138 – 2233 nm, 2236 – 2436 nm). De forma geral, as plantas no canteiro da GSL exibem um estresse mais elevado do que aquelas contidas no canteiro do DSL. Devido a maior mistura espectral dos solos na vegetação senescente, em determinados intervalos espectrais (1665 – 1789, 2138 – 2233, e 2236 – 2436 nm) ocorre a superposição das feições da vegetação e dos minerais presentes no solo no espectro do dossel. A região entre 399 – 750 nm não foram úteis na separação espectral dos alvos estudados. Isto ocorre, pois, com o avanço da senescência, a banda de absorção da vegetação no comprimento de onda do vermelho visível (~650 nm) diminui, tornando-se similar à feição do solo, rico em hematita. Nesse caso, do ponto de vista espectral, a vegetação estressada pode ser confundida com o solo exposto, considerando-se somente os comprimentos de onda do visível. As feições de absorção entre 1665 – 1789 nm exibidas nos solos contaminados (1725 nm, 1760 nm) têm sido utilizadas, por diversos autores, para identificar, de forma direta, a presença do HC no solo (Okparanma e Mouazen, 2013; Chakraborty *et al.*, 2014; Correa Pabón e Souza Filho, 2016) ainda que este intervalo seja ambíguo para separação entre solo contaminado com HC e vegetação senescente (Kokaly *et al.*, 2013; Sanches *et al.*, 2013a). As plantas dos tratamentos CTR e GSL apresentam feições de absorção próximas a 1728 nm e 1769 nm (devidas à celulose e lignina). As plantas do tratamento DSL estão centradas em 1725 nm e 1760 nm. No DSL, as feições observadas são geradas pela mistura das feições da celulose e lignina (da planta estressada) e do HC (do solo contaminado). Embora este intervalo espectral seja considerado ótimo para detectar diretamente o HC no solo, o mesmo também pode gerar falsos positivos, com impactos negativos para a classificação correta dos alvos. No intervalo de 2236 – 2436 nm, as plantas estressadas apresentam feições de absorção devidas à celulose e lignina (~2276 nm, 2311 nm, 2349 nm), muito semelhantes às feições secundárias da gibbsita (~2269 nm), da caulinita (2313 nm, 2354 nm, 2382 nm) e mesmo do HC (2279 nm, 2311 nm, 2350 nm) presentes no solo. Com o aumento da senescência, estas feições tornam-se mais profundas e dificultam ainda mais a separação entre os alvos de interesse. Com base na análise em epígrafe, conclui-se que as feições da hematita em ~889 nm e da caulinita em ~2181 nm e ~2206 nm são os principais parâmetros que potencializam a separação entre solos e vegetação em estado avançado de senescência. Entretanto, não é possível separar solos portadores de HCs (nesse caso, diesel) da vegetação senescente analisando intervalos espectrais específicos, visto a superposição das feições diagnósticas de ambos os alvos.

4. Conclusões

Os ensaios realizados neste estudo demonstram que a discriminação espectral entre solos contaminados e vegetação em estágio avançado de senescência pode ser complexa se considerarmos intervalos específicos de análise para detecção dos HCs. Embora os métodos utilizados para se identificar de forma direta a presença de HC no solo possam gerar falsos positivos, este trabalho demonstrou a necessidade de uma análise conjunta em várias regiões do espectro para minimizar os efeitos e identificar corretamente as misturas espectrais solo-vegetação-contaminante.

5. Referências Bibliográficas

- Chakraborty, S.; Weindorf, D. C.; Li, B.; Ali, M. N.; Majumdar, K.; Ray, D. P. Analysis of petroleum contaminated soils by spectral modeling and pure response profile recovery of n-hexane. **Environmental Pollution**, v. 190, p. 10-18, Jul 2014.
- Chakraborty, S.; Weindorf, D. C.; Morgan, C. L. S.; Ge, Y. F.; Galbraith, J. M.; Li, B.; Kahlon, C. S. Rapid Identification of Oil-Contaminated Soils Using Visible Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 4, p. 1378-1387, Jul-Aug 2010..
- Cloutis, E. A. Spectral Reflectance Properties of Hydrocarbons: Remote-Sensing Implications. **Science**, v. 245, n. 4914, p. 165-168, July 14, 1989 1989. .
- Correa Pabón, R. E.; Souza Filho, C. R. D. Spectroscopic characterization of red latosols contaminated by petroleum-hydrocarbon and empirical model to estimate pollutant content and type. **Remote Sensing of Environment**, v. 175, p. 323-336, 3/15/ 2016.
- Cripps, G. C. The Extent of Hydrocarbon Contamination in the Marine-Environment from a Research Station in the Antarctic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, n. 9-12, p. 288-292, 1992.
- Iturbe, R.; Flores, C.; Castro, A.; Torres, L. G. Sub-soil contamination due to oil spills in six oil-pipeline pumping stations in northern Mexico. **Chemosphere**, v. 68, n. 5, p. 893-906, Jun 2007.
- Khanna, S.; Santos, M. J.; Ustin, S. L.; Koltunov, A.; Kokaly, R. F.; Roberts, D. A. Detection of Salt Marsh Vegetation Stress and Recovery after the Deepwater Horizon Oil Spill in Barataria Bay, Gulf of Mexico Using AVIRIS Data. **Plos One**, v. 8, n. 11, Nov 5 2013.
- Kokaly, R. F. Investigating a physical basis for spectroscopic estimates of leaf nitrogen concentration. **Remote Sensing of Environment**, v. 75, n. 2, p. 153-161, Feb 2001.
- Kokaly, R. F.; Couvillion, B. R.; Holloway, J. M.; Roberts, D. A.; Ustin, S. L.; Peterson, S. H.; Khanna, S.; Piazza, S. C. Spectroscopic remote sensing of the distribution and persistence of oil from the Deepwater Horizon spill in Barataria Bay marshes. **Remote Sensing of Environment**, v. 129, n. 0, p. 210-230, 2/15/ 2013.
- Noomen, M. F.; Skidmore, A. K.; Van Der Meer, F. D.; Prins, H. H. T. Continuum removed band depth analysis for detecting the effects of natural gas, methane and ethane on maize reflectance. **Remote Sensing of Environment**, v. 105, n. 3, p. 262-270, Dec 15 2006.
- Okparanma, R. N.; Mouazen, A. M. Visible and Near-Infrared Spectroscopy Analysis of a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Soils. **Scientific World Journal**, 2013.
- Sanches, I. D.; Souza, C. R.; Magalhaes, L. A.; Quiterio, G. C. M.; Alves, M. N.; Oliveira, W. J. Assessing the impact of hydrocarbon leakages on vegetation using reflectance spectroscopy. **Isprs Journal of Photogrammetry and Remote Sensing**, v. 78, p. 85-101, Apr 2013a.
- _____. Unravelling remote sensing signatures of plants contaminated with gasoline and diesel: An approach using the red edge spectral feature. **Environmental Pollution**, v. 174, p. 16-27, Mar 2013b.
- Smith, K. L.; Steven, M. D.; Colls, J. J. Use of hyperspectral derivative ratios in the red-edge region to identify plant stress responses to gas leaks. **Remote Sensing of Environment**, v. 92, n. 2, p. 207-217, Aug 15 2004.
- Van Der Meijde, M.; Knox, N. M.; Cundill, S. L.; Noomen, M. F.; Van Der Werff, H. M. A.; Hecker, C. Detection of hydrocarbons in clay soils: A laboratory experiment using spectroscopy in the mid- and thermal infrared. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 23, p. 384-388, Aug 2013.