

# USO DO *LASER-INDUCED FLUORESCENCE* (LIF) NA CARACTERIZAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS EM TEMPOREAL

Elias Isler<sup>1</sup>; Marcus Paulus Martins Baessa<sup>2</sup>; Marco Aurélio Zequim Pede<sup>1</sup>; Andresa Oliva<sup>1</sup>; Chang Hung Kiang<sup>1</sup>; Denise de Almeida Pires do Rosário<sup>3</sup>; Simão Meyohas Pereira<sup>3</sup>; Ricardo Vaqueiro<sup>3</sup>; Fernando de Melo Krahenbuhl<sup>4</sup>

## Resumo

Em testes de bancada e de campo realizados, a técnica de *Laser-Induced Fluorescence* (LIF) com o equipamento *Ultra-Violet Optical Screening Tool* (UVOST®) mostrou-se confiável e com resultados satisfatórios para a identificação de plumas de contaminantes orgânicos. No teste de bancada foram testadas amostras de petróleo, de derivados e de biodiesel. Os resultados deste teste revelaram boa correlação entre as curvas (*waveforms*) obtidas com os padrões determinados para o UVOST, inclusive mostrando resultados positivos para a amostra de biodiesel. O teste de campo consistiu em uma perfilagem em um ponto para identificação de uma pluma conhecida de QAV com o UVOST. Como resultado, a pluma de QAV foi identificada a partir de 10 m de profundidade, juntamente e abaixo do NA, indicando trapeamento da pluma de fase livre. Entretanto, o padrão observado das *waveforms* não foi integralmente semelhante ao teste de bancada com o produto QAV novo e QAV recuperado em remediação da mesma área, indicando possivelmente que a biorremediação e atenuação natural que ocorre na área pode interferir nos padrões esperados.

## Abstract

In field surveys and bench experiments, the *Laser-Induced Fluorescence* (LIF) technique with the *Ultra-Violet Optical Screening Tool* (UVOST®) proved to be reliable, given satisfactory results in the identification of organic contaminants plumes. In bench experiments, oil, oil products and biodiesel samples were tested. The results showed a good correlation with the waveforms obtained with the UVOST standard, showing also positive results for the biodiesel samples. The field test consisted of in-situ logging of known QAV plume with the UVOST. QAV plume was identified starting at depth of 10 m, next to and below the water table, indicating free phase trapping. However, the waveforms standard was not fully similar to the bench experiments using new and old recovered QAV, which suggests that the bioremediation and natural attenuation active in the area may interfere on the expected patterns.

**Palavras-chave:** Caracterização acelerada, *Laser-Induced Fluorescence*, UVOST, Área Contaminada.

---

1-LEBAC-RAIH/UNESP; 2-Centro de Pesquisas da PETROBRAS – CENPES; 3- SMS da E&P da PETROBRAS; 4- SMES-ABAST da PETROBRAS; eisler@rc.unesp.br; marcus.baessa@petrobras.com.br; mpede@yahoo.com; aoliva@rc.unesp.br; chang@rc.unesp.br; denise.rosario@petrobras.com.br; meyohas@petrobras.com.br; vaqueiro@petrobras.com.br; fernandokrahenbuhl@petrobras.com.br

## 1- INTRODUÇÃO

A caracterização acelerada de áreas contaminadas tem sido alvo de estudos e investimentos de órgãos governamentais e empresas privadas principalmente desde a década de 1990. Neste contexto a *United States Environmental Protection Agency* (EPA) desenvolveu a abordagem TRIAD (*Triad Approach*), na qual três elementos simbióticos - planejamento sistemático de projeto, estratégias dinâmicas de trabalho e sistemas inovadores de medições e amostragens em tempo real fornecem resultados mais rápidos, com maior eficiência e redução de custos a médio-longo prazos.

Neste contexto, considerando sistemas em tempo real, tem-se a técnica *Laser-Induced Fluorescence* (LIF), baseada no fenômeno da fluorescência - propriedade que alguns compostos orgânicos, dentre eles muitos do grupo dos PAHs, possuem de emitir radiação com comprimentos de ondas maiores e característicos em função do comprimento da cadeia aromática quando estimulados por luz (fótons).

Esta técnica de LIF foi utilizada pela empresa americana Dakota Technologies no desenvolvimento do equipamento *Ultra-Violet Optical Screening Tool* (UVOST®), com a associação da ferramenta *Electric Conductivity* (EC) em apenas uma sonda, utilizada na perfilagem contínua do substrato com a técnica *Direct Push*, com obtenção dos resultados em tempo real à medida do avanço da sonda.

Com este equipamento pode-se caracterizar em curto intervalo de tempo uma área contaminada por hidrocarbonetos aromáticos nas fases residual e livre (*Non-Aqueous Phase Liquid* - NAPL), nas zonas saturada/não saturada, inclusive em áreas onde é observado o fenômeno do trapeamento de contaminantes na zona saturada, tornando-os praticamente imóveis no aquífero.

## 2- ENSAIOS REALIZADOS

Foram realizados dois testes com o equipamento UVOST, sendo um teste de bancada e um teste de campo com presenças de profissionais do IGCE da UNESP de Rio Claro e da PETROBRAS.

### 2.1 – Teste de Bancada

O teste de bancada foi realizado nas dependências do Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (RAIH) da UNESP/RC. O teste consistiu na caracterização com o UVOST de quatro amostras de petróleo coletado em quatro diferentes bacias petrolíferas brasileiras, de quatro amostras de derivados de petróleo (gasolina, diesel, querosene de aviação - QAV e QAV recuperado por remediação) e uma amostra de biodiesel.

Este teste permitiu a caracterização dos diferentes registros (*logs*) de intensidade de sinal de fluorescência com a profundidade e das diferentes *waveforms* das amostras analisadas de petróleo das bacias brasileiras, bem como dos derivados produzidos no Brasil. A intensidade do sinal de fluorescência é relativo à um padrão de calibração pré-teste e sua cor é baseada na contribuição de cada comprimento de onda, e uma *waveform* caracteriza-se pelo conjunto de 4 picos (4 comprimentos de ondas distintos que possuem relação ao comprimento da cadeia policíclica) que caracterizam o produto na profundidade observada.

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados das intensidades de fluorescência e das *waveforms* resultantes do teste de bancada para amostras de petróleo e de derivados, respectivamente. Como se pode observar na Figura 1, observa-se que o óleo Golfinho apresenta melhor resposta de fluorescência (pico maior) em relação aos demais óleos analisados, e que o padrão das *waveforms* são semelhantes, indicando similaridades entre as diferentes faixas de comprimentos das cadeias policíclicas. Na Figura 2 observa-se que o diesel apresenta melhor resposta de fluorescência, seguido do QAV, e que os padrões das *waveforms* identificam derivados distintos (intensidade e área de cada pico diferentes).

## 2.2 – Teste de Campo

O teste de campo foi realizado nas dependências de uma unidade da PETROBRAS, em uma área contaminada com QAV. O teste consistiu na perfilagem em um ponto para avaliação da profundidade da pluma e também observar se a *waveform* obtida é coerente com o produto presente na área. Em paralelo com a avaliação da fluorescência também foi perfilada a EC da área. O furo realizado foi próximo à um poço de monitoramento existente, com profundidade do nível do aquífero medido em 9,99 m.

A Figura 3 apresenta o perfil resultante do ponto analisado. Como pode-se observar, a resposta inicial da presença de contaminação se deu na profundidade de 10,10 m, ou seja, na zona saturada, como também observada na resposta da EC com ligeiro aumento dos valores mensurados. Esta contaminação foi observada até a profundidade de 14 metros, quando encerrada a perfilagem.

Analisando as *waveforms* resultantes, verifica-se que o comportamento das mesmas difere do padrão observado para a amostra de QAV recuperado da mesma área durante o teste de bancada (Figura 2). Esta diferença de padrão pode estar associada à biorremediação e atenuação natural que ocorre na área, acarretando em degradação das cadeias aromáticas policíclicas menores (picos azuis), aumentando, em proporção, as cadeias aromáticas maiores (picos laranjas e vermelhos).

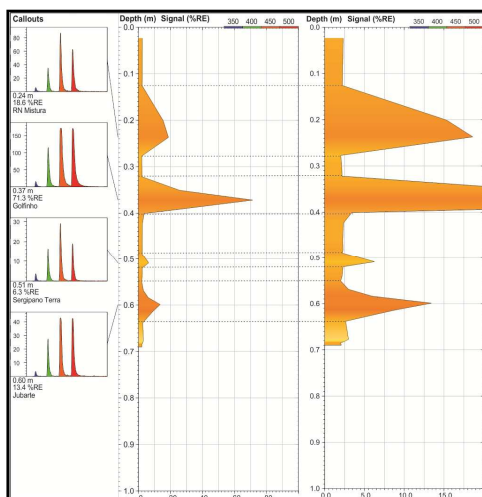


Figura 1 - Logs de intensidade de fluorescência em profundidade (em escalas de intensidades diferentes para realçar os picos menores, à direita) e waveforms características de cada tipo de petróleo.

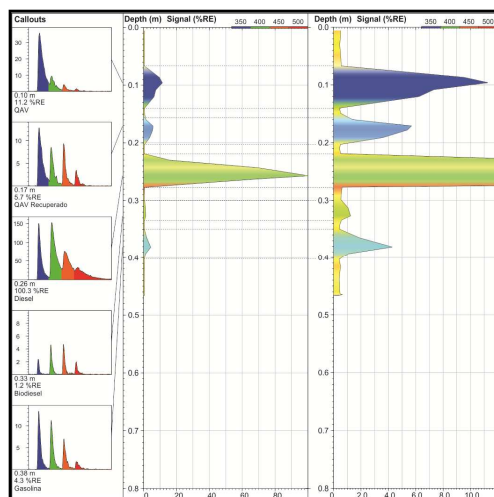


Figura 2 - Logs de intensidade de fluorescência em profundidade (em escalas de intensidades diferentes para realçar os picos menores, à direita) e waveforms características de cada tipo de derivado.

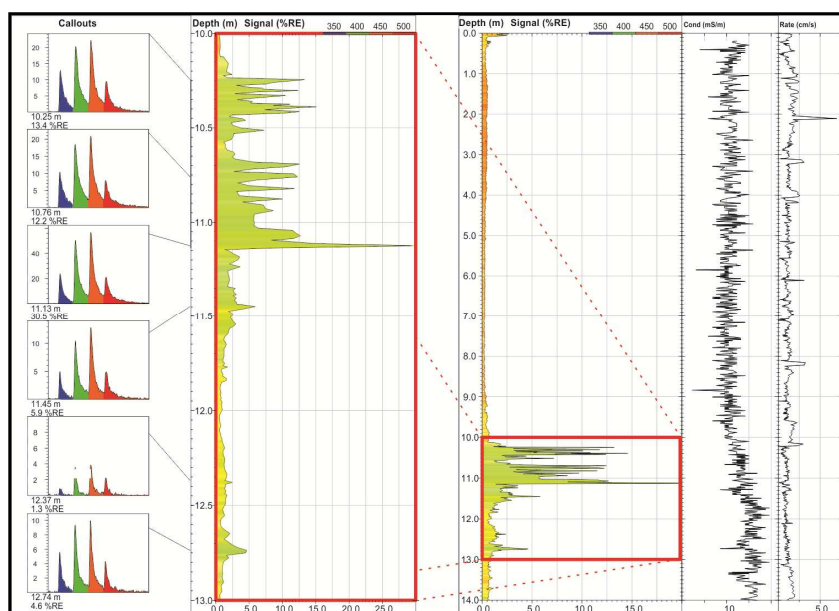


Figura 3 – Resultado obtido no teste de campo. O log da direita apresenta a perfilagem completa até 14 m de profundidade, com o registro da EC e taxa da velocidade do *direct push*. Na esquerda tem-se detalhe entre as profundidades de 10 e 13 m com as respectivas waveforms com as profundidades indicadas.

### 3- CONCLUSÕES

Os testes realizados comprovaram a eficiência da técnica de LIF como alternativa de investigação acelerada de uma área. As respostas condizentes com os produtos analisados, tanto petróleo bruto quanto derivados processados, até mesmo a resposta do QAV durante o teste de campo diferente dos padrões esperados indicam a efetividade da técnica, comprovando a existência de uma pluma trapeada abaixo da superfície potenciométrica atual, e que a utilização desta ferramenta ainda não exclui a necessidade de realização de análises químicas. Outro resultado surpreendente foi a resposta (mesmo que de baixa intensidade) de fluorescência do biodiesel, apesar do mesmo ser composto por ésteres e até então não constar nas especificações do UVOST.