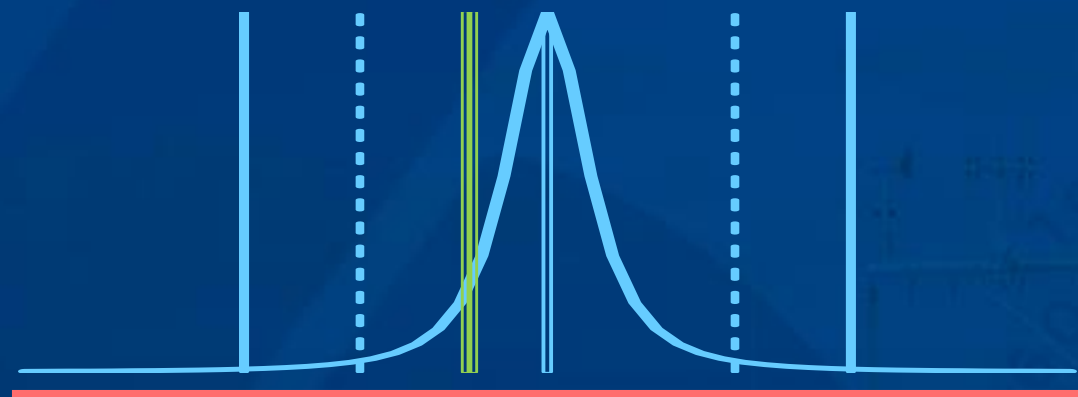




Abordagem alternativa de comparação de razões de diagnóstico para a identificação da origem de derrames de produtos petrolíferos

A.C. Rocha⁽¹⁾, C. Palma⁽¹⁾ e R.J.N. Bettencourt da Silva⁽²⁾

(1) Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho, Instituto Hidrográfico

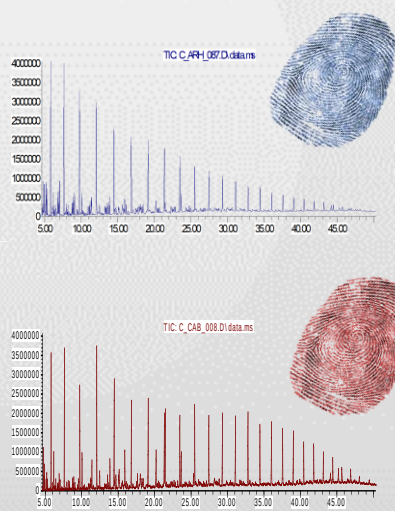
(2) Centro de Química Estrutural, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Identificação da origem de produto petrolífero derramado

- **Decreto Lei n.º 192/98 de 10 de julho** confirma "...à Autoridade Marítima as atribuições de autuação, instrução e decisão de procedimentos de ilícitos de poluição marítima."
- **Decreto-Lei n.º 235/2000 de 26 de setembro** atribui ao IH competência para executar análises químicas a amostras colhidas em incidentes de poluição por produtos petrolíferos.

Análise por GC-MS e comparação de impressões digitais

Identificação da fonte poluidora



Contaminação



Fonte suspeita

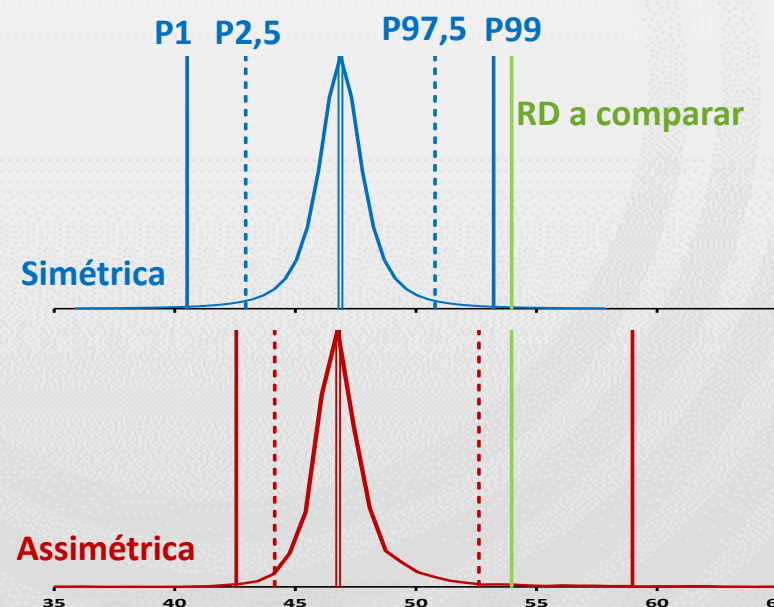
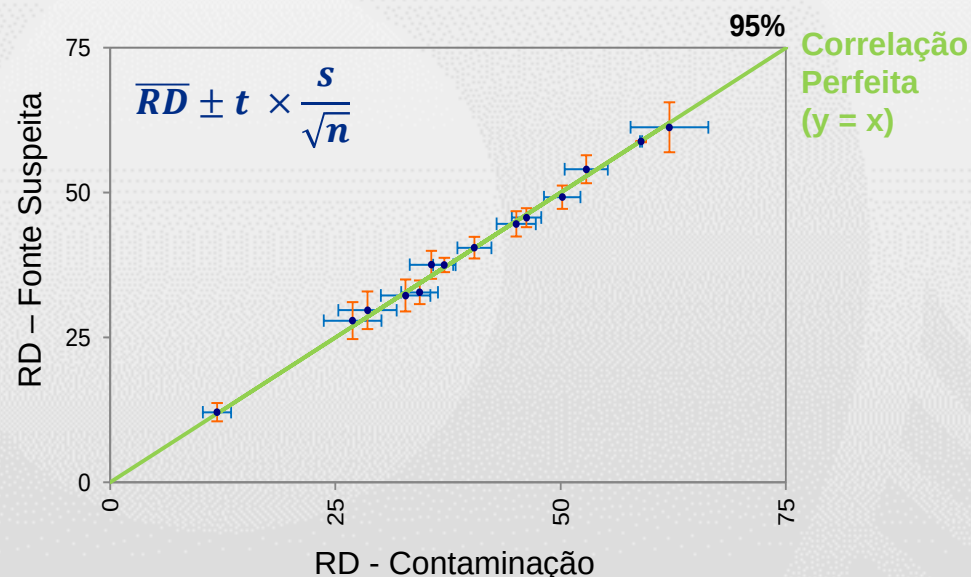


Referência

Razões de diagnóstico (RD)

$$RD = 100 \times \frac{A}{(A + B)}$$

- Rácios entre sinais cromatográficos de componentes químicos;
- Comparação entre RD obtidas para as amostras da contaminação e da fonte suspeita efetuada com recurso ao teste t-Student;
- Avaliações erróneas na comparação de RD com a assunção da normalidade das distribuições das RD.



Estudo

- Desenvolvimento de uma ferramenta que permite a avaliação da simetria da distribuição de probabilidades de RD (folha de cálculo Microsoft EXCEL®)



Triplicado

Sinais GC-MS dos componentes A e B

- Média
- Desvio-padrão
- Correlação

Sinais GC-MS dos componentes A e B

- Média
- Desvio-padrão

Análise única

Sinais GC-MS dos componentes A e B

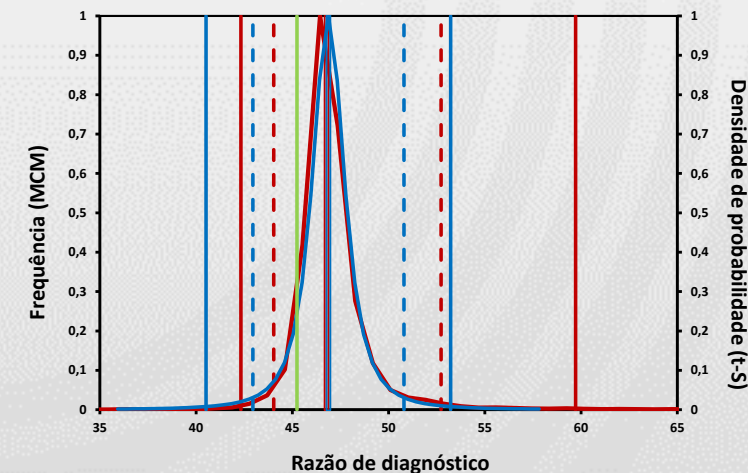


$n_i = 10\,000$

Modelação t-Student



Teste de Significância



t-S: ____ P1 e P99 ____ P2,5 e P97,5
 MCM: ____ P1 e P99 ____ P2,5 e P97,5
 Análise única: ____ RD

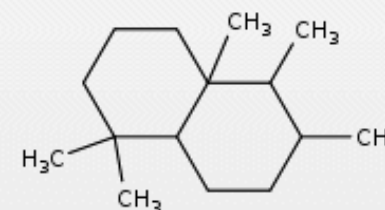
Estudo

- 5 Crudes, 3 Gasolinas, 2 Gasóleos analisados segundo metodologia NT.LB.86 ⁽¹⁾:

- Crudes Cabinda (Angola), Ekofisk (Mar do Norte), Arabian Light (Arábia Saudita), Bonny Light (Nigéria) e Miri Light (Malásia);
- Gasolina Pesada, Gasolina Super 1 e Gasolina Super 2;
- Gasóleo 1 e Gasóleo 2;

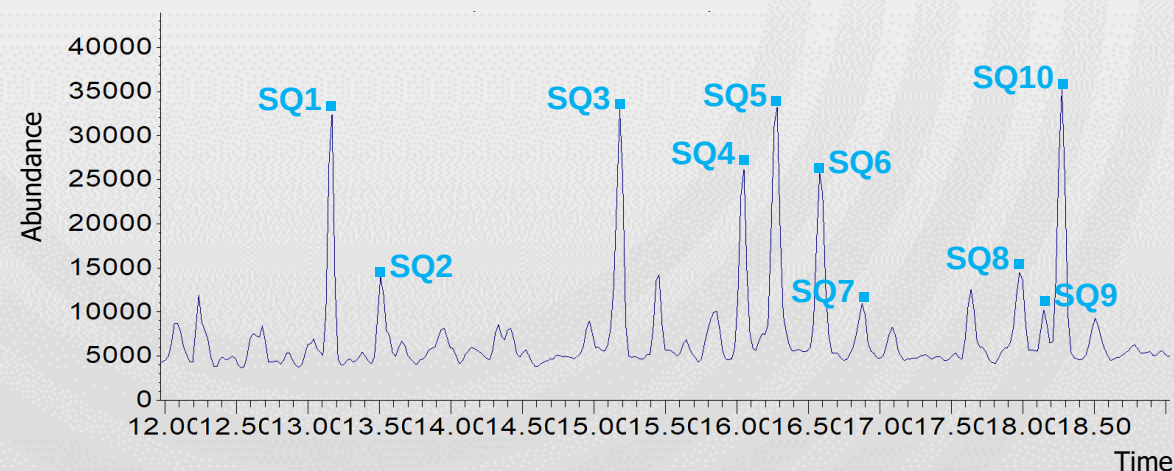


- Analisados sesquiterpanos (SQ) por GC-MS (m/z 123);



- 11 RD determinadas no formato:

$$SQ3/SQ5 = 100 \times \frac{\text{Sinal SQ3}}{(\text{Sinal SQ3} + \text{Sinal SQ5})}$$



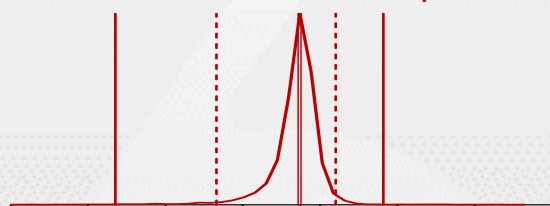
Estudo



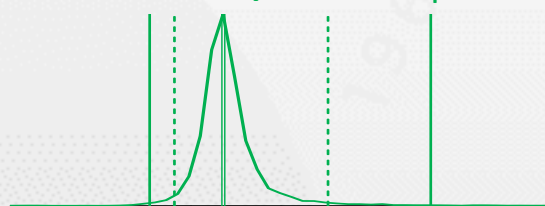
1. Observada assimetria na distribuição de probabilidades da RD?

- determinação do coeficiente de assimetria de Pearson (A_p)⁽²⁾

Assimetria negativa – $A_p < 0$



Assimetria positiva – $A_p > 0$



$$A_p = 3 \times \frac{(\bar{x} - \text{Mediana})}{s}$$

$0 < |A_p| < 0,15$: assimetria fraca
 $0,15 \leq |A_p| \leq 1$: assimetria moderada
 $|A_p| > 1$: assimetria forte

2. Assimetria verificada é fraca, moderada ou forte⁽²⁾ ?

3. Assimetria verificada é dependente do tipo de produto petrolífero analisado ou da RD simulada?

4. Critérios usados para os testes de significância, determinados para a simulação MCM e para modelação t-S, são da mesma amplitude?

Compilação dos resultados



$0 < |A_p| < 0,15$: assimetria fraca
 $0,15 \leq |A_p| \leq 1$: assimetria moderada
 $|A_p| > 1$: assimetria forte

RD	Gasolinas						Gasóleos			
	Pesada		Super 1		Super 2		Gasóleo 1		Gasóleo 2	
	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)
SQ1/SQ2	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	MCM < t-S	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM
SQ3/SQ5	- / Fraca	MCM < t-S	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM
SQ3/SQ4	- / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM
SQ4/SQ5	≈ simétrica	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM
SQ6/SQ5	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Moderada	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM
SQ8/SQ9	≈ simétrica	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM
SQ8/SQ10	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM
SQ9/SQ10	- / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	≈ simétrica	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S
SQ1/SQ5	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM
SQ3/SQ10	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM
SQ5/SQ10	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM

(*) Amplitude entre os percentis P2,5-P97,5 e P1-P99, respeitando-se aos níveis de confiança de 95% e 98%, respetivamente.

Compilação dos resultados



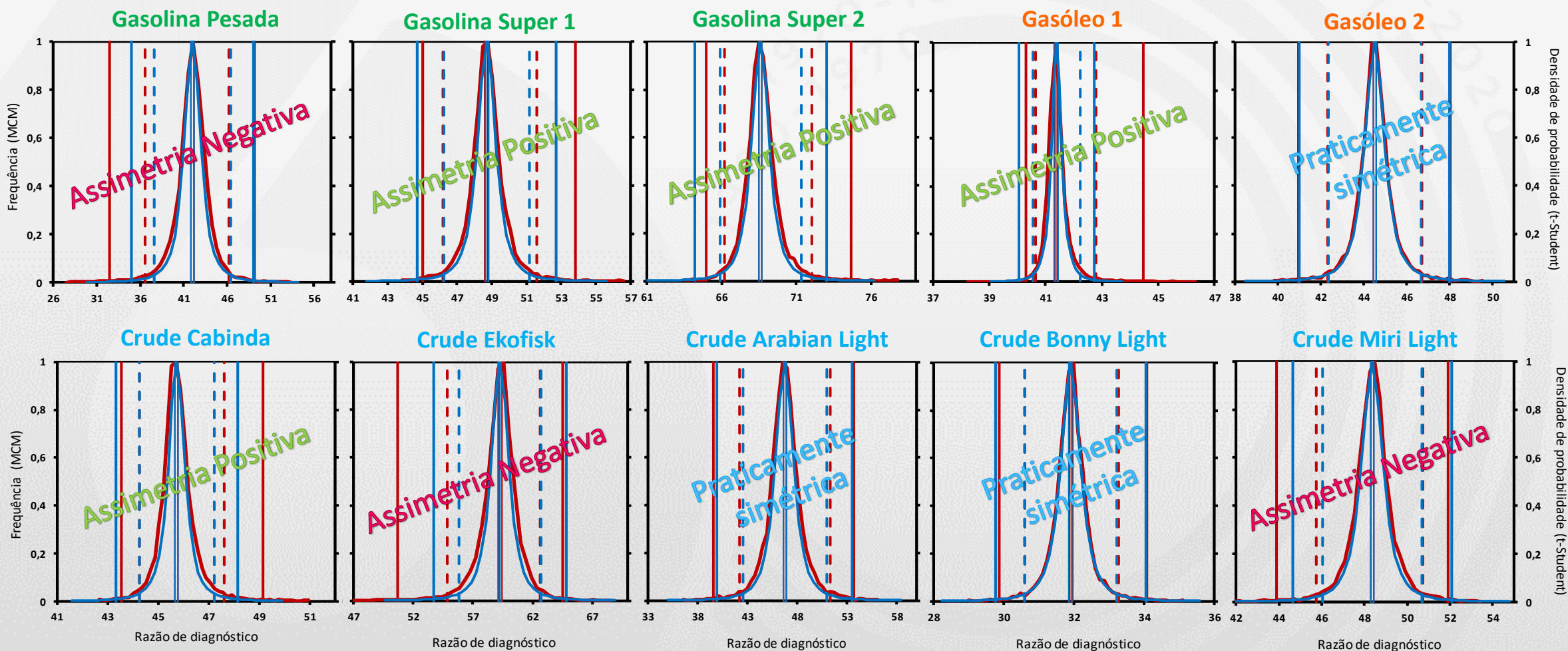
$0 < |A_p| < 0,15$: assimetria fraca
 $0,15 \leq |A_p| \leq 1$: assimetria moderada
 $|A_p| > 1$: assimetria forte

RD	Crudes									
	Cabinda		Ekofisk		Arabian Light		Bonny Light		Miri Light	
	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)	Assimetria	ΔP (95% e 98% n.c.) (*)
SQ1/SQ2	≈ simétrica	MCM < t-S	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	SQ2 n.q.		+ / Moderada	t-S < MCM
SQ3/SQ5	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	- / Fraca	t-S < MCM
SQ3/SQ4	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	MCM < t-S
SQ4/SQ5	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM
SQ6/SQ5	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM
SQ8/SQ9	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	SQ9 n.q.		- / Fraca	t-S < MCM
SQ8/SQ10	≈ simétrica	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	+ / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S
SQ9/SQ10	+ / Fraca	t-S < MCM	≈ simétrica	t-S < MCM	≈ simétrica	MCM < t-S	SQ9 n.q.		≈ simétrica	MCM < t-S
SQ1/SQ5	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM
SQ3/SQ10	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM
SQ5/SQ10	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM	+ / Fraca	t-S < MCM	- / Fraca	t-S < MCM

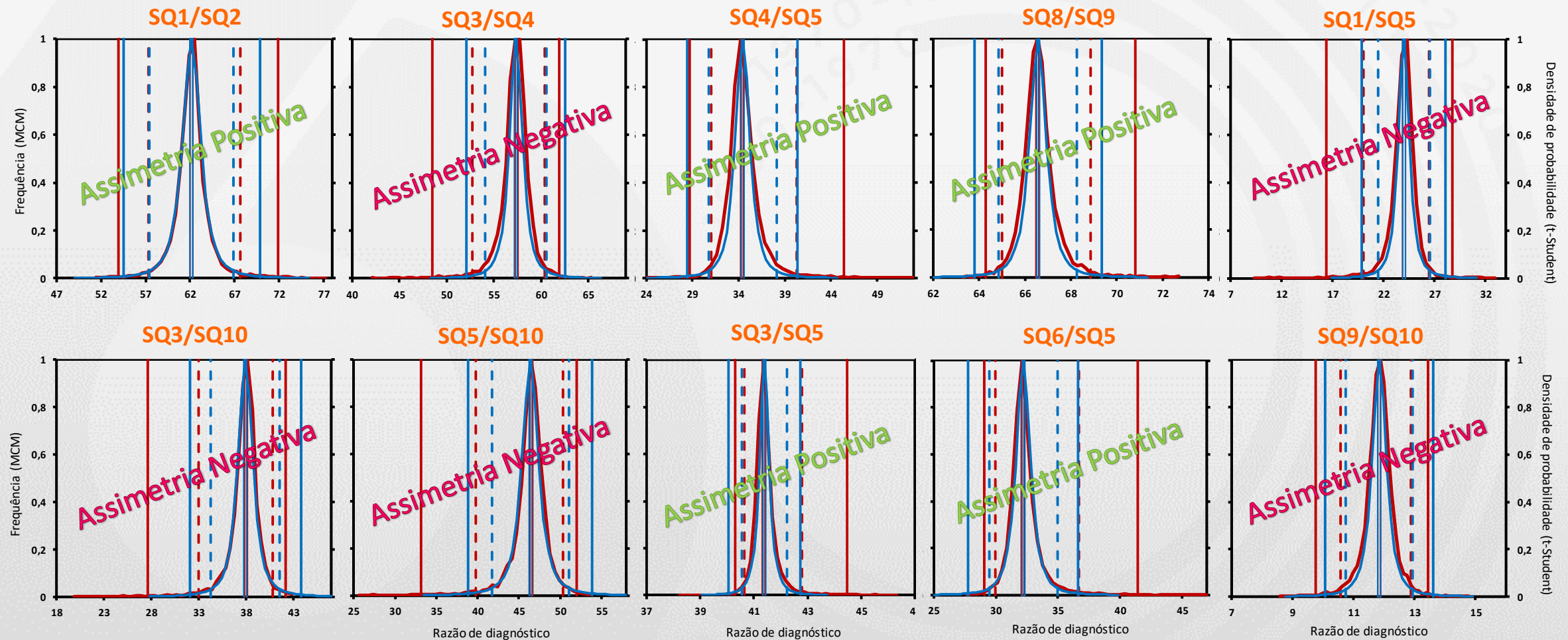
(*) Amplitude entre os percentis P2,5-P97,5 e P1-P99, respeitando-se aos níveis de confiança de 95% e 98%, respetivamente.

n.q. – não quantificado devido à ausência do componente no produto petrolífero.

Razão SQ3/SQ5: mesma RD analisada para diferentes produtos



Gasóleo 1: diferentes RD analisadas no mesmo produto



Conclusões

1. Observada assimetria fraca, quer positiva quer negativa, para a maioria das distribuições das RD entre SQ, embora sejam visualizadas distribuições praticamente simétricas em alguns casos;
2. A assimetria observada nas distribuições das RD é independente do tipo de produto petrolífero, assim como da RD em estudo;
3. A amplitude entre os percentis determinados na distribuição da RD simulada é, em geral, maior do que a mesma obtida na distribuição t-S modelada, sugerindo que esta ultima abordagem é mais rigorosa na comparação de RD de duas amostras.
4. A abordagem alternativa mostrou ser estatisticamente mais sólida que a abordagem em vigor – avaliações erradas na comparação de RD de duas amostras quando assumido normalidade na distribuição das RD.



Agradeço a atenção

Ana Catarina Rocha

Técnica Superior | Aluna de Doutoramento

✉ catarina.rocha@hidrografico.pt

☎ +351 210 943 124

📍 Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho

Instituto Hidrográfico

Rua das Trinas, 49

1249-093 Lisboa

