

#### IV-004 - APLICAÇÃO DA PLANILHA GSI COM O TESTE MANN-KENDALL PARA VERIFICAR A OCORRÊNCIA DE ATENUAÇÃO NATURAL DA PLUMA DE BENZENO EM VAZAMENTO DE BENZENODUTO

**Giovanni Chaves Penner**

Engenheiro Sanitarista UFPA. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (SHS/EESC/USP). Consultora Ambiental Autônomo. Professor Doutor UNIFRAN.

**Endereço:** Rua Isaias José Ferreira, 90 - Ap. T7 – Jardim Anhanguera – Ribeirão Preto - SP - CEP: 14092-182 - Brasil - Tel: (16) 3237-5310 - e-mail: [giovannipenner@yahoo.com.br](mailto:giovannipenner@yahoo.com.br)

#### RESUMO

Neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados obtidos no processo de Atenuação Natural Monitorada (ANM) como método para a remediação intrínseca de uma área que apresenta contaminação da água subterrânea por Benzeno oriundo de vazamento de um Benzenoduto. O acompanhamento das variações hidrogeológicas e hidrogeoquímicas foi realizado em campanhas de monitoramento e amostragem dos poços de monitoramento. Para a constatação da ANM foi aplicado o teste não paramétrico de *Mann-Kendall* que indicou não haver redução da pluma em quatro de cinco poços de monitoramento com histórico de contaminação. Assim conclui-se que para este caso, faz-se necessário a aplicação de uma tecnologia de efetiva que atue diretamente na redução da massa do contaminante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Atenuação natural monitorada, *Mann-Kendall*, contaminação e benzeno.

#### INTRODUÇÃO

A problemática com área contaminada é um tema que está se consolidando no Estado de São Paulo com bastante intensidade nos últimos 15 anos. Segundo a última lista atualizada pela CETESB em dezembro de 2013, São Paulo conta hoje com 4.771 áreas contaminadas, sendo que dessas, 9% reabilitadas para uso declarado e 21% encontram-se em processo de monitoramento para encerramento. Em 32% das áreas, segundo o relatório da agência ambiental, estão sendo aplicadas técnicas de remediação e 22% foram contaminadas sob investigação. Estima-se, extra-oficialmente, que o número real de áreas contaminadas ainda não contidas no banco de dados da CETESB seja superior ao apresentado.

Os estudos de Alternativas de Remediação Ambiental são desenvolvidos a partir das metas de remediação expressas no Estudo de Avaliação dos Riscos à Saúde Humana, com o objetivo de identificar a técnica que melhor atenda às concentrações, que devem ser alcançadas no menor prazo possível e minimizando os custos. Para tanto são consideradas tecnologias de remediação dos compartimentos afetados, tecnologias de engenharia para contenção da contaminação, medidas legais e institucionais para a obtenção da melhor relação custo-benefício, proteção à saúde humana e ao meio ambiente.

No processo de gerenciamento de áreas contaminadas a Atenuação Natural Monitorada (ANM) surge com alternativa de remediação para áreas com concentração em fase dissolvida reduzida e que o contaminante seja naturalmente degradável. Tal tecnologia é também conhecida como remediação passiva ou intrínseca e se refere aos processos físicos, químicos e biológicos que, em condições favoráveis, agem sem a intervenção humana, reduzindo a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume ou a concentração dos contaminantes em solo ou em água subterrânea.

Neste contexto a ANM emerge como alternativa para o gerenciamento do passivo ambiental pela presença do Benzeno no estudo de caso de um vazamento de Benzenoduto onde a área, em 2011, contava com concentrações de Benzeno no compartimento água subterrânea.

## MATERIAL E MÉTODOS

O Teste Mann-Kendall, trata-se de um teste não paramétrico que pode ser usado para definir o estado evolutivo da pluma dissolvida, isto é, estável, redução, ou crescimento, baseado na tendência individual das concentrações nos poços de monitoramento (GILBERT, 1987). Os métodos não paramétricos não necessitam do conhecimento da distribuição estatística dos dados. Por conseguinte, o teste Mann-Kendall não exige uma distribuição estatística específicas dos dados, e nem um teste de sensibilidade para o intervalo de amostral. O resultado do método depende dos dados individuais de cada poço e não de todos os poços conjuntamente. Entretanto, o procedimento de Mann-Kendall pode ser utilizado para conjuntos de dados que tenha intervalos irregulares, dados de amostragem abaixo do limite de detecção, e traços de concentração ou dados perdidos pelo não monitoramento. A abordagem é particularmente vantajosa nos casos em que os dados com valores atípicos poderiam produzir estimativas errôneas usando análise com tendência paramétrica. O método pode ser aplicado para acompanhar a tendência dos dados de monitoramento da água subterrânea, avaliação de sítios e monitoramento do desempenho das ações corretivas em água subterrânea (USEPA, 2009).

A planilha desenvolvida pela GSI (Groundwater Services, Inc.) e disponibilizada para o público, aplica o Método *Mann-Kendall* em resultados de concentrações de uma Substância Química de Interesse (SQI), medidas ao longo do tempo, em poços de monitoramento para avaliar se está havendo crescimento, decrescimento ou estabilidade, indicando assim a ocorrência de atenuação natural.

Algumas considerações devem ser seguidas para a aplicação e interpretação dos resultados: devem ser usados os resultados de ao menos 4 monitoramentos distintos para cada poço de monitoramento; confiança da tendência = confiança (porcentagem) em que a concentração de uma SQI está crescendo ( $S > 0$ ) ou decrescendo ( $S < 0$ ):  $>95\%$  = crescimento ou decrescimento;  $\geq 90\%$  = provavelmente crescendo ou provavelmente decrescendo;  $< 90\%$ ,  $S \leq 0$ ,  $COV \geq 1$  = sem tendência;  $< 90\%$  e  $COV < 1$  = estável.

O Benzenoduto, aqui considerado, corresponde a um duto subterrâneo, que transportava o produto Benzeno de uma refinaria para uma indústria, sendo o Benzeno a principal matéria-prima desta indústria.

Este duto foi removido no ano de 2008, somente nas dependências internas da refinaria, permanecendo os trechos externos.

Este Benzenoduto tinha início na área de tancagem da refinaria, passando pelo trecho compreendido entre a rotatória de acesso a refinaria e a rotatória de acesso a uma rodovia estadual. Entre a rotatória de acesso a rodovia estadual e o muro de divisa de propriedade da indústria, o duto passa por área pública, com ocupação típica de margem de vias pavimentadas (canteiros gramados, estabelecimentos comerciais e residenciais).

## RESULTADOS

Após a remoção do Benzenoduto em 2008 foi constatado vazamento de produto e formação de pluma de fase livre. A área passou por diversas investigações ambientais e remediação, principalmente para recuperar o Benzeno em fase livre.

Entre as principais ocupações identificadas, destacam-se as vias públicas, a área de estacionamento de caminhões adjacente a área em tela, dois postos de combustíveis, um restaurante, uma lanchonete e a indústria. Subordinadamente existem residências de uma vila e áreas de lazer e recreação.

Em 2011, dando prosseguimento a gerenciamento do passivo ambiental da área, foram realizados monitoramentos periódicos da concentração de Benzeno em água subterrânea. Os cinco poços de monitoramento (PM-03, PM-25, PZ-01A, PZ-02A e PZ-02B) que apresentaram as maiores concentrações foram utilizados para aplicação da planilha GSI com o teste de *Mann-Kendall*.

No Gráfico 01 pode ser observada a variação das concentrações de Benzeno nos cinco poços de monitoramento com histórico de contaminação ao longo dos monitoramentos realizados em 2011.

Os resultados obtidos com a aplicação da planilha GSI com o teste de *Mann-Kendall* apontaram dois poços de monitoramento (PM-25 e PZ-02A) com estabilidade nas concentrações, e em dois poços (PZ-01A e PZ-02B)

não foi possível identificar uma tendência, ver Quadro 01. Nestes casos os resultados indicaram que não está ocorrendo a Atenuação Natural da pluma de Benzeno, ao contrário, pode até estar ocorrendo o seu crescimento.

Unicamente para o PM-03 ocorreu um decrescimento significativo das concentrações de Benzeno e a planilha de GSI com o teste de *Mann-Kendall* apontou também esse decrescimento pela análise comparativa dos dados.

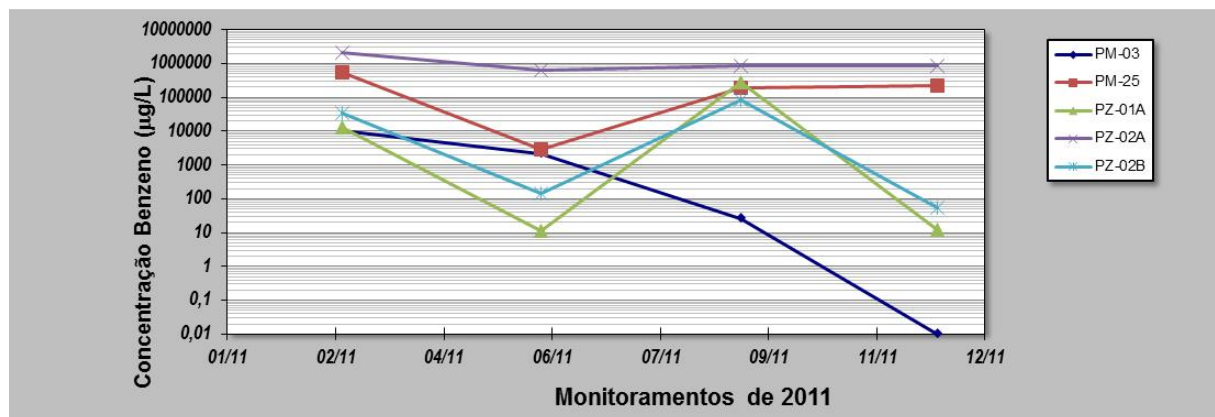


Gráfico 01 – Variação das concentrações de Benzeno em água subterrânea ao longo dos monitoramentos do ano de 2011.

Quadro 01 – Resumo da estatística do método de Mann-Kendall para cinco poços de monitoramento que apresentaram contaminação.

GSI MANN-KENDALL TOOLKIT for Constituent Trend Analysis							
Evaluation Date:	Ago de 2014			Job ID:	Artigo 28° ABES		
Facility Name:	Benzenoduto			Constituent:	Benzeno		
Conducted By:	Giovanni Chaves Penner			Concentration Units:	µg/L		
Sampling Point ID:	PM-03	PM-25	PZ-01A	PZ-02A	PZ-02B		
Sampling Event	Sampling Date	BENZENO CONCENTRATION (mg/L)					
1	1-Mar-11	10601	544425	12588	2082767	34026	
2	1-Jun-11	2075,7	2874,4	11,2	628770	143,6	
3	1-Sep-11	25,6	186890	283300	826150	86616	
4	1-Dec-11	0,01	220402	11,9	838080	53,3	
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
Coefficient of Variation:		1,59	0,94	1,89	0,61	1,35	
Mann-Kendall Statistic (S):		-6	0	0	0	-2	
Confidence Factor:		95,8%	37,5%	37,5%	37,5%	62,5%	
Concentration Trend:		Decreasing	Stable	No Trend	Stable	No Trend	
Mann-Kendall Calcs.							

## CONCLUSÕES

Os resultados indicam que, de uma forma geral, não está ocorrendo Atenuação Natural das concentrações de Benzeno em água subterrânea do sítio contaminado pelo vazamento ocorrido no Benzenoduto.

Como alternativa para o gerenciamento do passivo ambiental, foi indicada a aplicação de uma tecnologia ativa de remediação *in situ*. Dentre as diversas alternativas foi sugerida a Extração Multifásica (MPE) que consiste na extração de fase separada do produto, água subterrânea contaminada e vapores. Outra alternativa sugerida foi *Air Sparging* aliada a Extração de Vapores do Solo (SVE), nesta segunda opção de remediação é introduzido ar comprimido (*Air Sparging*) na zona saturada do aquífero, forçando a partição do Benzeno para a fase vapor, e sendo o mesmo capturado pelo sistema de extração de vapores. Adicionalmente o ar comprimido contribuirá com aumento do nível de oxigênio dissolvido na zona saturada e o favorecimento da ocorrência de reações aeróbias de degradação do Benzeno.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BORDEN, R.C.; GOMEZ, C.A.; BECKER, M.T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *Ground Water*, v33, n. 2, p. 180-189, March-April, 1994.
2. CETESB – Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. Texto explicativo Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/texto-explicativo.pdf>> Acesso em 08 de agosto de 2014.
3. CHAPELLE, F. H. 1993, *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*. New York: John Wiley & Sons Inc. 424p.
4. FERNANDES, M. (2002) Atenuação Natural da Contaminação de Aquífero Submetido a Derramamento de Gasolina, Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC. 212 p.
5. GILBERT, R.O., 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. New York, van Nostrand Reinhold.
6. SRACEK, ONDREJ; ALMEIDA, RODRIGO MENEZES RAPOSO DE (2001), Atenuação Natural de Compostos Orgânicos, *Revista Saneamento Ambiental*, Agosto/2001. São Paulo, v 79, p 29-37.
7. USEPA, 2009. *Statistical Analysis of Groundwater Monitoring Data At RCRA Facilities Unified Guidance*, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/530/R/09-007, Washington D.C., March 2009.
8. VROBLESKY, D.A.; CHAPELLE, F.H. Temporal and spatial changes of terminal electronaccepting processes in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. *Water Resources Research*. v. 30, n. 5, p. 1561-1570, 1994.
9. WIEDEMEIER, T. H. RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. (1999), *Natural Attenuation of Fuel and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. New York: John Wiley & Sons Inc. 617p.