

RISCO DE POLUIÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR VAZAMENTOS EM POSTOS DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEL, NO MUNICÍPIO DE RIBEIRÃO PRETO – SP

Risk of Groundwater Pollution Due to Fuel Station Leaks in Ribeirão Preto, São Paulo

Regina Mambeli Barros¹ e Rodrigo de Melo Porto²

RESUMO: Em Ribeirão Preto - SP, a qualidade das águas subterrâneas está diante de uma ameaça potencial por vazamento dos diversos tanques de armazenamento de combustíveis. No presente estudo, objetivou-se estimar as concentrações nos poços de abastecimento decorrentes de potenciais vazamentos em postos de combustíveis, delinear as áreas de proteção de poços (APPs), em torno dos poços de abastecimento público de água, e estimar o risco para saúde humana. Foram usados os modelos API-DSS (American Petroleum Institute Decision Support System) e WHPA (Well Head Protection Area): modelos semi-analíticos, por meio do *software* Well Head Protection Area (WHPA) e modelos da API, como SESOIL (SEasonal SOIL) e AT123D, contidos no pacote API-DSS. Os resultados demonstraram risco de efeito adverso à saúde humana em um poço (50^A), e a necessidade de constante monitoramento dos postos localizados no interior das APPs, visando à conservação da boa qualidade de água distribuída para o consumo da população de Ribeirão Preto – SP.

Palavras-chave: Contaminação; Hidrocarbonetos; Água Subterrânea; Risco de Efeito Adverso à Saúde Humana, áreas de proteção de poços

ABSTRACT: In Ribeirão Preto, SP, groundwater quality is threatened by leaks in various fuel storage tanks. The present study estimates the concentrations in groundwater supply wells due to potential leaks at fuel stations, delineate the wellhead protection areas (WHPAs) around the wells of public water supply, and estimate the risk to human health. The semi-analytical models API-DSS (American Petroleum Institute Decision Support System) and WHPA (Well Head Protection Area) were applied, using the softwares Well Head Protection Area (WHPA) and models contained in the API-DSS package, such as SESOIL (SEasonal SOIL) and AT123D. The results showed risk of adverse effects on human health in one well (50^A) and the need to constantly monitor fuel stations located within the WHPAs, in order to maintain the water quality adequate to supply the population of Ribeirão Preto, SP.

Keywords: Contamination; Hydrocarbon, Groundwater; Risk of Adverse Effects on Human Health; Wellhead protection areas.

INTRODUÇÃO

Os riscos de poluição dos recursos hídricos subterrâneos por vazamentos em tanques de armazenamento de combustível constituem-se em elemento de estudo cada vez mais intensivos em países desenvolvidos e em desenvolvimento. (DURMUSOGLU *et al.*, 2010; KRISTENSEN *et al.*, 2010; DeVAULL, 2007). Nos Estados Unidos, a preocupação dos órgãos públicos originou o Ato de Conservação e Recuperação de Recursos, em 1984 (Oliveira *et al.*, 1990). No Brasil, a *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental* (CETESB) aprovou os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, que são definidos e têm a sua utilização como: *valor de referência de qualidade* (VRQ); *valor de prevenção* (VP); e *valor de intervenção* (VI). (CETESB, 2005).

Dentre os compostos que constituem a gasolina, destacam-se como contaminantes de interesse, os hidrocarbonetos monoaromáticos *benzeno*, *tolueno*, *etilbenzeno* e *xileno* (BTEX), uma vez que possuem altas mobilidade e toxicidade, razoável solubilidade em água e estão em concentrações

significativas na gasolina. O benzeno possui o padrão de qualidade de água em 0,005 mg/L, de acordo com as normas apresentadas na Portaria nº 518/04 (BRASIL, 2004) do Ministério da Saúde. Conforme a mesma Portaria, a água potável deve estar em conformidade com o padrão de aceitação de consumo, e os valores para etilbenzeno e tolueno são de respectivamente, 0,2 mg/L e 0,17 mg/L. De acordo com o padrão de potabilidade para água para consumo, nos EUA (USEPA, 2003), o valor para benzeno é exatamente o mesmo. Esse padrão é denominado por *maximum contaminant level* (MCL), ou nível máximo do contaminante, ou seja, o nível mais alto permissível para a presença de um contaminante na água de consumo. O objetivo de nível máximo de contaminante, ou *maximum contaminant level goal* (MCLG), constitui-se no nível máximo da presença do contaminante abaixo do qual não há risco esperado ou conhecido à saúde. Conforme USEPA (2003), o tolueno possui padrão de 1 mg/L, o etilbenzeno, de 0,7 mg/L, e o xileno (total), que também afeta o sistema nervoso, de 10 mg/L.

Em Ribeirão Preto - SP, entre os 85 poços em

¹Universidade Federal de Itajubá

²EESC-USP

operação, 20 localizam-se em região de recarga do aquífero e os demais na porção confinada do mesmo. Ressalta-se que os aquíferos envolvidos nessa região são o Serra Geral, Botucatu e Pirambóia. Existe grande concentração de poços na região central do município de Ribeirão Preto-SP, onde também se acumulam os postos de abastecimento de combustível. Essa proximidade eleva significativamente o risco de fornecimento público de água contaminada por produtos derivados do petróleo. Nesse contexto, os principais objetivos do presente estudo são: avaliar as distribuições espaciais e temporais das concentrações de hidrocarbonetos em torno dos poços de bombeamento; quantificar o risco de efeito adverso à saúde humana por exposição prolongada a hidrocarbonetos e; delinear as áreas de proteção de poços de abastecimento público de água no município de Ribeirão Preto – SP.

Cabe salientar que neste trabalho muitos valores médios e limites foram adotados. Logo, aqui se estabeleceram riscos potenciais de contaminação e estimativas de riscos de efeito adverso à saúde humana que devem ser aprofundados em cada caso específico poço/posto. Desse modo, no presente estudo, foi calculado o risco de efeito adverso à saúde para uma exposição especificada, expressa em uma escala de probabilidade de 0 a 1, como em USEPA (2005). Em outras palavras, uma descrição da probabilidade que organismos expostos a uma dose específica de um poluente químico, irá desenvolver uma resposta adversa; e doravante, denomina-se no presente estudo como risco de efeito adverso à saúde.

Diversos modelos de avaliação de risco por contaminação por hidrocarbonetos têm sido desenvolvidos, e muitos estudos têm sido efetuados com base nas características de diferentes locais contaminados e cenários pressupostos. Embora os desenvolvedores dos modelos tenham tentado evitar as incertezas existentes no processo de construção do modelo, as diferenças no projeto do modelo, o mecanismo do ambiente, as formulações matemáticas e hipóteses podem resultar em diferença de previsões de risco por ordens de magnitude. (Chen e Ma, 2006). Com base na relação entre vias de exposição e os resultados risco estimado, o estudo de Chen e Ma (2005) desenvolveu um processo de seleção para comparar a adequação relativa entre os modelos potenciais, o que facilitaria a redução da incerteza devido à escolha do modelo. Os modelos MEPAS, MMSOILS e CalTOX, combinados com a simulação de Monte Carlo, foram aplicados a um

local real com águas subterrâneas contaminadas, para demonstrar o processo. Nesse sentido, Wang e MacTernan (2001) combinaram elementos de hidrologia estocástica, avaliação de risco, modelagem de simulação, análise de custos e tomada de decisões para definir a melhor escolha de remediação(s) para um local ao sul dos Estados Unidos. O modelamento de transporte de Monte Carlo foi empregado para definir a probabilidade de excursões contaminante do local, enquanto a simulação geoestatística identificou uma configuração de pluma comum e sua probabilidade de ocorrência. Estes componentes foram combinados dentro de um modelo de decisão para identificar as configurações ótimas de remediação para um dado nível de tolerância ao risco que poderia ser fornecido pelo tomador de decisão ou da comunidade afetada. Também usando a simulação de Monte Carlo para o cálculo do risco, Durmusoglu *et al.* (2009) avaliaram os riscos de saúde relacionados a exposição a BTEX por inalação para os trabalhadores de um aterro sanitário. Para tanto, uma metodologia de avaliação de risco foi empregada para avaliar o potencial de efeitos adversos à saúde dos compostos individuais do BTEX de acordo com suas capacidades de serem carcinogênicos. O risco carcinogênico para o benzeno é calculado com base no produto entre a ingestão diária ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) e o fator de potência do agente cancerígeno (CPF), que é basicamente a declividade da curva dose-resposta em exposições muito baixas.

TRANSPORTE DE SOLUTOS EM AQUÍFEROS

Mecanismos de transporte de BTEX

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis com 3 a 12 carbonos apropriados destinada ao uso em motores de combustão interna. A gasolina existente no Brasil recebe a adição de solventes tais como o etanol, previamente à sua distribuição para os postos de abastecimento (FERREIRA, 2000), e segundo Cataluña *et al.* (2008), de 20% de etanol para a Gasolina Podium®. Os processos que influenciam na taxa de migração dos contaminantes em solo e água subterrânea são advecção, difusão, dispersão, adsorção (como consequência, retardamento) e decaimento. Conforme Oliveira (1992), um vazamento de gasolina geralmente infiltra verticalmente na zona não saturada, contudo pode migrar horizontalmente caso encontre camadas horizontais ou sub horizontais de condutividades

hidráulicas diferentes, funcionando como um caminho preferencial para migração de produto.

Em um derramamento de gasolina com etanol, a presença do etanol primeiramente ocasiona interferência negativa na biodegradação dos compostos BTEX, contudo, posteriormente à sua degradação completa, o mesmo pode possuir um desempenho positivo no processo de atenuação natural dos BTEX, possivelmente acelerando a taxa de degradação destes compostos e prevenindo o avanço das plumas de contaminantes. (NUNES e CORSEUIL, 2007). Não obstante, os efeitos positivos, em geral não compensam os efeitos negativos, sobretudo, o consumo de aceptores de elétrons (POWERS *et al.*, 2001). A partição do etanol entre as fases aquosa e oleosa aumenta a solubilidade da água na fase oleosa e da gasolina na fase aquosa. Conforme Corseuil *et al.* (2004), concentrações elevadas de etanol (maiores que 10%) na fase aquosa podem promover a transferência significativa de hidrocarbonetos para a fase aquosa, causando um aumento nas concentrações de contaminante na água subterrânea, em um processo denominado cosolvência. As alterações na composição das duas fases que coexistem em equilíbrio resultam em alterações na tensão interfacial entre as duas fases. (OLIVEIRA, 1997; POWERS *et al.*, 2001; YU *et al.*, 2009).

Quando ocorre um derramamento, a gasolina irá infiltrar preferencialmente em poros preenchidos com ar. Como a gasolina descende verticalmente através da zona não saturada, uma quantidade residual será retida pelo solo, sendo que a profundidade do lençol freático, o volume do vazamento e as características de retenção de gasolina no solo são determinantes para o alcance ou não do produto livre à água subterrânea. (OLIVEIRA, 1992).

Posteriormente ao término do vazamento de gasolina, uma parte do espaço de poro na zona vadosa é ocupado por gasolina em saturação residual, presente na forma de filmes e/ou gotas (YU *et al.*, 2009; WENDLAND e FLENSBERG, 2006), e o restante de espaço nos poros é preenchido por uma mistura ar/vapor localizada, sobretudo, em poros maiores, com água espalhando-se sobre a superfície dos grãos de solo e preenchendo poros menores, em função do tipo de solo. Conforme Bradford *et al.* (1998), a saturação residual de NAPL é sensível a molhabilidade média, sendo possível variável temporalmente devido ao envelhecimento do contaminante, e / ou variações em química aquosa, mineralogia, distribuição

da matéria orgânica e rugosidade da superfície. Já, com relação a processos de transferência de massa interfásica, Barry *et al.* (2002) explanaram que podem existir três tipos nos sistemas em análise: a transferência de massa NAPL-fase aquosa (ou seja, a dissolução NAPL), a sorção / dessorção, precipitação/ dissolução de minerais inorgânicos. Sobre a sorção, como é um processo reversível, funciona como uma fonte ininterrupta de contaminação para as águas subterrâneas, uma vez que paulatinamente libera para a zona saturada do aquíferovolumes pequenos de contaminantes em quantidades suficientes para superar a sua concentração com relação aos limites permissíveis para potabilidade. (OLIVEIRA, 1992).

METODOLOGIA

O modelo American Petroleum Institute Decision Support System for Exposure and Risk Assessment (API-DSS) foi usado no presente estudo, para obtenção das distribuições (temporais e espaciais), das concentrações de BTEX em torno dos poços ativos de abastecimento público de água em Ribeirão Preto – SP, assim como para quantificar os riscos de efeito adverso à saúde humana por exposição prolongada a BTEX. Em seguida, foram delineadas as Áreas de Proteção de Poços (APPs) em torno dos poços susceptíveis à contaminação por BTEX, as quais foram comparadas com a carta de vulnerabilidade natural do sistema de aquífero Botucatu / Pirambóia descrito por Ferreira (1992). Os postos de gasolina contemplados neste estudo foram selecionados por apresentarem maiores idades (maior a chance de vazamentos devido à corrosão dos tanques), localização na parte alta da cidade, e proximidade a poços de bombeamento.

Dentre os modelos de transporte e destino incluídos no API-DSS, foram escolhidos SESOIL, SEASONAL SOIL, para zona vadosa, seguido do AT123D para zona saturada, para quantificar risco de efeito adverso à saúde humana por exposição prolongada a BTEX.

Avaliação do risco

Os dados de entrada relativos à fonte de contaminação usados na implementação dos modelos constantes no software APIDSS estão listados na Tabela 1 e resultaram da análise de solo apresentada por Oliveira (1992) para a amostra A1-02, que foi escolhida para ser utilizada neste estudo e é representativa de postos de abastecimento onde houve vazamento. O uso de valores de concentração obtidos em literatura

como dado de entrada no modelo se deu pela dificuldade em se obter o acesso às áreas dos postos de abastecimento de combustíveis em Ribeirão Preto-SP, junto aos proprietários dos mesmos.

Na Tabela 1, os resultados das concentrações na amostra A1-02 representam a média de amostras obtidas em duplicata, a profundidades de 8,00 m e 8,25 m, respectivamente. Nessa tabela são apresentados também os valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo, de acordo com Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Para fins de comparação com valores obtidos nas simulações, apresentam-se também os valores de Nível Máximo do Contaminante (*Maximum Contaminant Level*,

MCL) e de Meta de Nível Máximo de Contaminante (*Maximum Contaminant Level Goal*, MCLG) e os valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), para qualidade de água potável.

Os valores elevados para benzeno e etilbenzeno das amostras de solo em relação aos valores orientadores de prevenção CETESB (2005) incentivaram o uso dessa amostra. Como o contaminante individual modelado faz parte de uma mistura, a solubilidade efetiva foi alterada para considerar os efeitos da mistura (tabela 2). A fonte foi considerada somente como sendo solo contaminado com concentração apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das análises de solo
Table 1: Results of soil analysis

Amostra	Unidade	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	TPH
A1 – 02	(mg / kg)	0,170	1,300	0,820	0,600	Não realizado
Prevenção CETESB (2005)	(mg / kg)	0,03	0,140	6,200	0,130	-
MCL ¹ (EPA, 2003)	(mg / l)	0,005	1	0,7	10	-
MCLG (EPA, 2003)	(mg / l)	0	1	0,7	10	-
OMS (FOSTER e HIRATA, 1993)	(mg / l)	0,01	-	-	-	-

Fonte: OLIVEIRA (1992); CETESB (2005); USEPA (2003).

Tabela 2: Composição de uma gasolina regular
Table 2: Composition of regular gasoline

Componente	Fórmula Química	Massa Molecular	Fração Mássica	Fração Molar
benzeno	C ₆ H ₆	78,1	0,0076	0,0093
tolueno	C ₇ H ₈	92,1	0,0550	0,0568
p-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,0957	0,0858

Fonte: modificado de Johnson et al. (1990) apud OLIVEIRA (1992).

Desse modo, a solubilidade efetiva foi então calculada da fração molar da solução e sua solubilidade na fase pura, conforme Equação 1.

$$S_{ef} = x_i \cdot S_i \quad (1)$$

Onde: S_i = solubilidade aquosa do componente puro [g / l]; x_i = fração molar do componente na mistura de hidrocarbonetos [mol / mol].

Com relação aos valores de coeficientes de difusão no ar e da lei de Henry, foram usados os disponíveis na base de dados dos químicos do APIDSS (American Petroleum Institute, 1999). O coeficiente de partição K_D foi calculado da equação 2 e para a taxa de degradação foram usados os valores da base de dados do APIDSS, assim como para os valores de coeficiente de partição de carbono orgânico, fração de carbono orgânico

(Tabela 3) e de meia-vida de isótopos radioativas ou de contaminante degradado. O valor para fração de carbono orgânico foi obtido através de Spitz e Moreno (1996), logo $f_{oc} = 0,00023$ para o aquífero Botucatu e $f_{oc} = 0,00026$ para o aquífero Pirambóia. A taxa de degradação em líquido descreve a proporção na qual o químico degrada na fase dissolvida; e a taxa de degradação em sólido descreve a taxa em que o químico degrada

na fase sólida (sorvida).

$$K_D = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (2)$$

Onde:

K_D = coeficiente de partição ($\mu\text{g} / \text{g solo}$) / ($\mu\text{g} / \text{ml água}$); f_{oc} = fração de carbono orgânico ($\text{mg oc} / \text{mg solo}$); K_{oc} = coeficiente de partição de carbono orgânico ($\mu\text{g} / \text{g solo}$) / ($\mu\text{g} / \text{ml água}$)

Tabela 3: Base de dados das propriedades químicas. Fonte: traduzido de AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1999)

Table 3: Database of chemical properties. Source: translated from AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1999)

	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xileno
Peso Molecular [g/mole]	78	106,2	92,1	106,2
Densidade [g/cc]	0,88	0,87	0,87	0,87
Pressão de Vapor [mmHg]	$9,52 \cdot 10^{+01}$	$9,60 \cdot 10^{+00}$	$2,84 \cdot 10^{+01}$	$8,84 \cdot 10^{+00}$
Solubilidade	$1,75 \cdot 10^{+03}$	$1,69 \cdot 10^{+02}$	$5,26 \cdot 10^{+02}$	$1,98 \cdot 10^{+02}$
Constante da Lei de Henry [(mg/l)/(mg/l)]	$2,28 \cdot 10^{-01}$	$3,23 \cdot 10^{-01}$	$2,72 \cdot 10^{-01}$	$2,90 \cdot 10^{-01}$
K_{oc} [ml/g]	$5,89 \cdot 10^{+01}$	$3,63 \cdot 10^{+02}$	$1,82 \cdot 10^{+02}$	$2,40 \cdot 10^{+02}$
Coeficiente de Difusão no ar [cm^2 / s]	$8,80 \cdot 10^{-02}$	$7,50 \cdot 10^{-02}$	$8,70 \cdot 10^{-02}$	$7,20 \cdot 10^{-02}$
Coeficiente de Difusão na água [cm^2 / s]	$9,80 \cdot 10^{-06}$	$7,80 \cdot 10^{-06}$	$8,60 \cdot 10^{-06}$	$8,50 \cdot 10^{-06}$
Kd [-]	ND	ND	ND	ND

Com base em informações já conhecidas sobre a região (CONTIN NETO e ROSELLI, 1996), o valor utilizado para a porosidade efetiva do aquífero Botucatu foi de 0,25, e para o aquífero Pirambóia foi de 0,30. Em áreas nas quais o aquífero Botucatu encontra-se confinado, o valor usado foi o da armazenabilidade ($1,0 \cdot 10^{-4}$). (CONTIN NETO e ROSELLI, 1996). O município de Ribeirão Preto-SP encontra-se a 22° de latitude. O índice de desconectividade do solo (oriunda relação de Brooks e Corey) foi utilizado segundo American Petroleum Institute (1999). Adotou-se para evapotranspiração o valor de 0,10 (cm/d). Valores para precipitação, duração de tempestades e números de tempestades por mês foram baseados em dados do DAEE (1998). Quanto aos tanques de armazenamento subterrâneos cilíndricos, foram

considerados os valores de 5m de extensão e 2m de diâmetro.

Com relação aos dados da camada de solo, a permeabilidade intrínseca foi obtida da condutividade hidráulica, pelo uso da equação 3. Sobre os valores de pH, fração de emissões permitidas e expoente da equação de Freundlich foram utilizados os valores da base de dados do APIDSS (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1999).

$$k = K \frac{\mu}{\rho g} \quad (3)$$

Onde: k = permeabilidade intrínseca (cm^2); K = condutividade hidráulica (cm / s); μ = viscosidade dinâmica do fluido ($\text{g} / \text{cm s}$); ρ = densidade do

fluido (g/cm^3); g = aceleração da gravidade (cm/s^2). Para água a $20^\circ C$, nas unidades acima, o valor de $\mu/\rho g$ é igual a $1.0 \cdot 10^{-5} cm^2$.

A condutividade hidráulica do Serra Geral foi obtida de acordo com o nó correspondente às coordenadas dos poços tubulares em operação e postos de abastecimento de combustíveis de interesse, na malha de elementos finitos de Montenegro (1990). As espessuras do aquífero (Botucatu ou Pirambóia) nas coordenadas dos poços tubulares em operação foram observadas conforme seus perfis geológicos (CONTINNETO, 1995). No caso dos postos de abastecimento de combustíveis as espessuras do aquífero Botucatu

foram consideradas como uma espessura média de 250m. Em seguida, a transmissividade para estas coordenadas foi obtida a partir de Montenegro (1990). Por meio da equação 4, a condutividade hidráulica do aquífero Botucatu foi então, obtida.

$$T = b \cdot K \quad (4)$$

Onde: T = Transmissividade do aquífero (m^2/h); b = Espessura do aquífero (m); K = Condutividade Hidráulica (m/h).

Os dados de entrada para os modelos SESOIL e AT123D, relativamente aos poços de interesse do presente estudo, são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Dados de entrada no modelo SESOIL, para o aquífero Botucatu e Serra Geral
Table 4: SESOIL data entry model for the Botucatu and Serra Geral aquifers

Poço	Coordenadas UTM ¹		Aquifero Botucatu				Aquifero Serra Geral	
	Leste (km)	Oeste (km)	Transmissividade ² (m ² /h)	Espessura ¹	Condutividade (m/d)	Permeabilidade Intrínseca (cm ²)	Condutividade (m/d)	Permeabilidade Intrínseca (cm ²)
60	206,28	7655,86					7,457E-03	8,631E-11
65	208,03	7657,51					2,20E-01	2,549E-09
72	209,31	7655,40	22,85	154	3,56104	4,122E-08		
87	207,84	7656,96	23,9	127	4,51654	5,227E-08		
125	210,85	7661,50	19	116,62	3,91014	4,526E-08		
B3	207,41	7646,31	25,25	248,88	2,43491	2,818E-08		
61	213,82	7654,78	4,5	47,97	2,25141	2,606E-08		
57	205,87	7659,14	25,6	20	2,00000	2,315E-08		
124	208,63	7654,83					4,147E-02	4,800E-10
96	209,24	7655,28					4,147E-02	4,8000E-10
101	209,51	7654,40	13,29	250	1,27584	1,477E-08		
50A	205,69	7655,89					4,742E-02	5,489E-10

¹Extraído de Contin Neto e Roselli (1996)

²Extraído de Montenegro (1990)

Tabela 5: Dados necessários para o modelo AT123D em conjunto com o SESOIL
Table 5: Data required for the AT123D model in conjunction with SESOIL

Definição do Parâmetro	Unidades / Opções
<i>Parâmetros de controle do modelo</i>	
Indicação se o aquífero é infinitamente largo (direção y)	SIM
Indicação se o aquífero é infinitamente largo (direção z)	NÃO
Passo do tempo*	0,08 (anos)
Tempo de simulação* (máximo de 100 anos)	30 (anos)
<i>Parâmetros da fonte*</i>	
Comprimento na direção x e na direção y	5 (m) e 2 (m)
<i>Parâmetros do meio</i>	
Porosidade efetiva	0,25 (Botucatu), 0,30 (Pirambóia) e 1.00E-04 (aquífero confinado)
Condutividade Hidráulica	Tabela 3
Gradiente Hidráulico ³	0,06% no sentido de fluxo indicado na figura 1
Dispersividade longitudinal, transversal e vertical	15 m , 3 m e 2 m (informação verbal ⁴)
Densidade de volume do solo ⁵	1,80 (g / cm ³)
Conteúdo de carbono orgânico fracional	$f_{oc} = 0,00023$ (aquífero Botucatu) e $f_{oc} = 0,00026$ (aquífero Pirambóia)
Espessura do aquífero**	Tabela 4
<i>Parâmetros dos químicos***</i>	
Coefficiente de divisão de carbono orgânico, Taxa de decaimento total e Coeficiente de difusão molecular	Valores da base de dados do APIDSS [(mg/g) / (mg/cm ³)] (Tabela 3)
<i>Dados do poço receptor</i>	Tabela 3 (m)

A condutividade saturada do aquífero foi considerada como a condutividade do Serra Geral, onde este se sobrepõe ao Botucatu. A direção do fluxo foi observada segundo simulação da superfície potenciométrica com a indicação do fluxo do aquífero Botucatu – Pirambóia (Figura 1), realizada por Contin Neto e Roselli (1996). O tempo de simulação adotado foi de 30 anos.

A área de Ribeirão Preto-SP foi dividida em oito grupos (Figura 2), com base na hidrografia

presente na região comportar-se como condição de contorno, já que o aquífero subterrâneo alimenta os córregos e, portanto os córregos recebem a contaminação subterrânea por postos de combustíveis,. Dados sobre os poços tubulares escolhidos, como as informações sobre nível dinâmico, espessura do aquífero, seção filtrante (usados no AT123D) e espessura das camadas (usado no SESOIL), foram extraídos de Contin Neto (1995) e Contin Neto e Roselli (1996).

³Extraído de Ferreira (1992)

⁴Informação fornecida por Rodrigo Melo Porto em São Carlos, em 1999.

⁵Extraído de CONTIN NETO (1999).

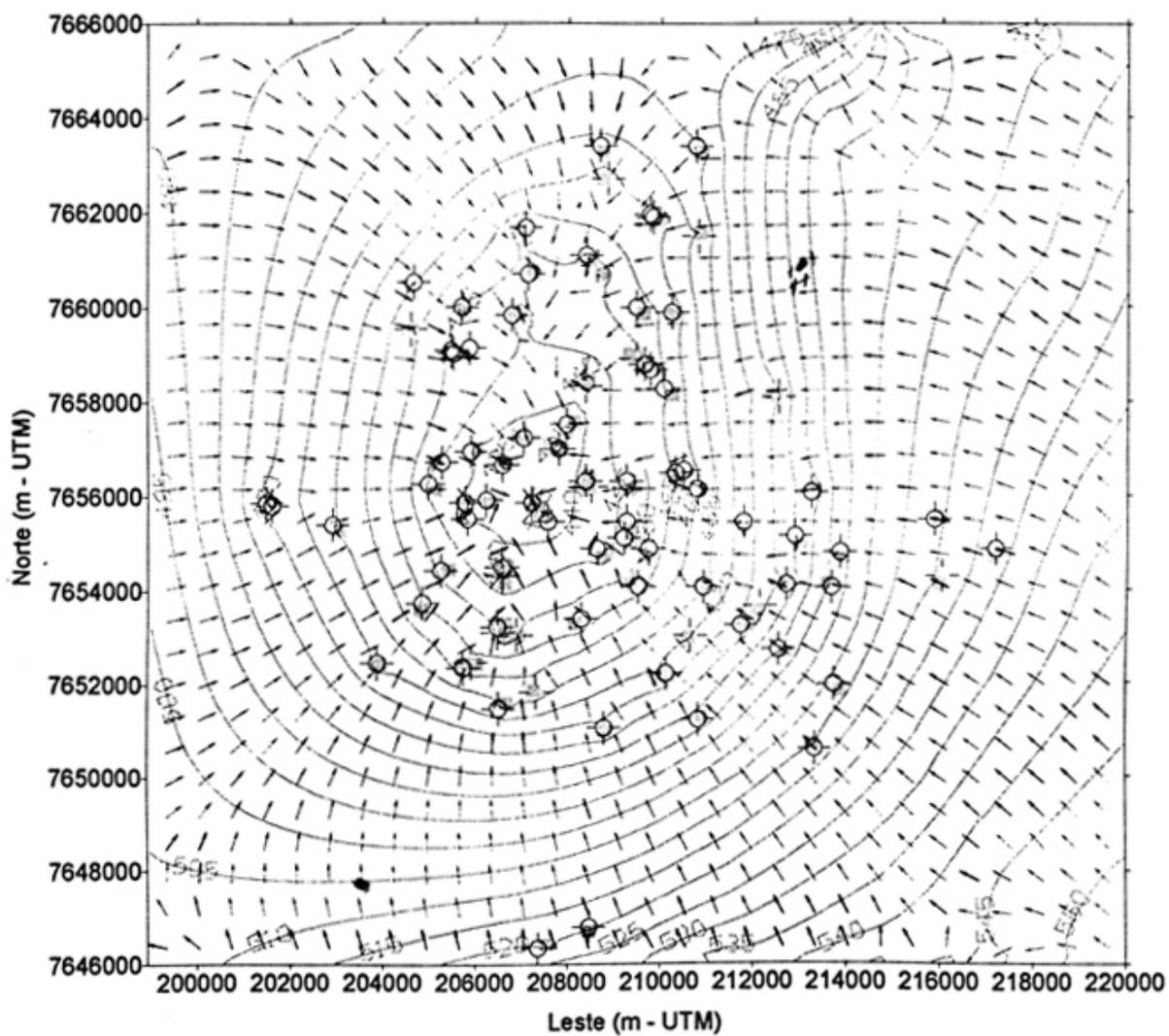


Figura 1: Mapa da superfície potenciométrica – Aquífero Botucatu – Pirambóia Tempo de simulação: 20 anos simulado por Neto e Roselli (1996)

Figure 1: Potentiometric surface map – Botucatu Aquifer - Pirambóia simulated by Neto and Roselli (1996)

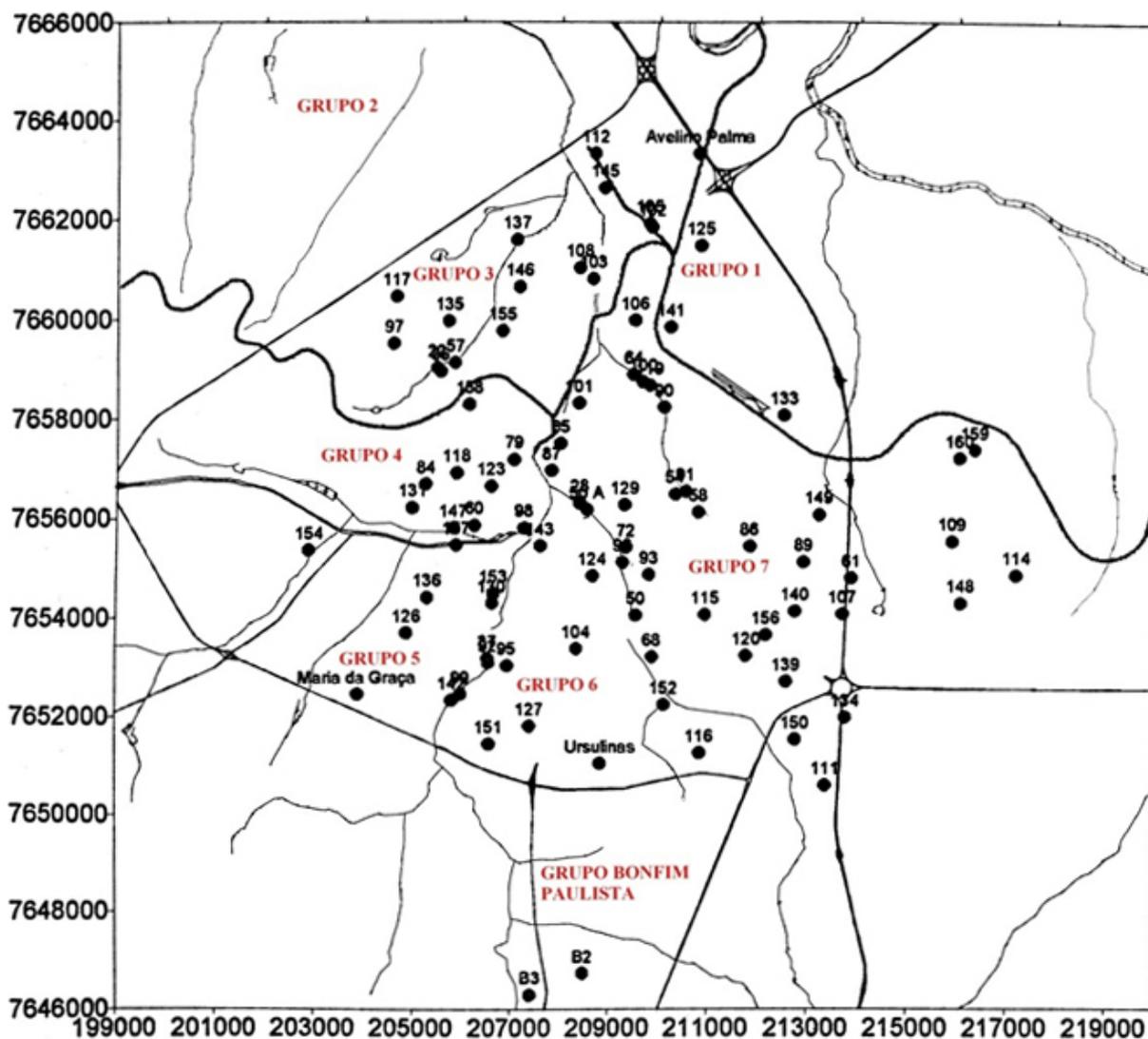


Figura 2: Mapa de Ribeirão Preto, São Paulo, com a divisão em grupos
 Figure 2: Ribeirão Preto, SP map divided into groups

Foi feita análise de sensibilidade com relação aos compostos benzeno e tolueno, para os valores dos parâmetros de entrada para porosidade efetiva (redução de 20%), densidade de solo seco (redução de 16,67%), condutividade hidráulica (aumento de 40%), fração de carbono orgânico (aumento de 161%) e armazenabilidade (acréscimo de 9.10^{-04}), sendo está última, a relação entre o volume d'água retirado e a redução do volume decorrente de um rebaixamento médio do nível d'água (RIGHETTO, 1996). Com relação à quantificação do risco à saúde humana por contaminação por BTEX, por meio de valores do quociente de risco, as rotas de exposição escolhidas foram a ingestão de água subterrânea contaminada; a inalação durante o banho; e o contato dermal durante o banho. A escolha das vias de exposição se deu por serem as principais rotas as quais estão expostos os usuários da água distribuída pelo sistema de abastecimento

público de água. Cabe ressaltar que o mencionado quociente é definido pela USEPA (2005), como a relação entre uma estimativa de exposição e a dose de referência (*Reference Dose*, RfD). Esta última é definida como a concentração particular de uma substância química que é conhecida para causar problemas à saúde.

Delineação das APPs

Em seguida à identificação dos pontos de maior risco, por meio do uso do APIDSS, foi executada a delimitação da *área de proteção dos poços* (APPs) com o uso do software *Well Head Protection Area* (WHPA). O modelo WHPA consiste de quatro módulos computacionais independentes (REESQC, MWCAP, GPTRAC e MONTEC) que podem ser usados para delinear zonas de captura, usando equações potenciais para ambiente de fluxo uniforme de água subterrânea

(cálculo semi-analítico em aquífero confinado). Foram delineadas as zonas de captura relativas ao tempo, para poços de bombeamento supondo aquíferos homogêneos com ambiente de fluxo de água subterrânea constante e uniforme e não considerando a zona não-saturada. Também, foi usado o módulo semi-analítico do GPTRAC do WHPA, por permitir que limites de rios paralelos pudessem ser delineados, caracterizando faixas do aquífero.

Ressalta-se que a suposição de faixas acresce as incertezas relativas ao modelo em escala tão ampla. As zonas de captura obtidas foram relativas ao tempo. Nesse sentido, conforme Oliveira *et al.* (1990), a APP consiste na área superficial (ou sub superficial) aos arredores de um poço que irá abastecer a recarga de água subterrânea dentro de um período de tempo especificado. Os dados de entrada para o modelo WHPA estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Descrição e valores assumidos para os dados de entrada da opção semianalítica do módulo GPTRAC do WHPA

Table 5: Description and assumed values for the semi-analytical input option of the GPTRAC model of the WHPA

Variável do programa	Descrição	Valores atribuídos
IAQFR	Tipo do aquífero (confinado, semiconfinado, não confinado)	Confinado
TRANS	Transmissividade do aquífero	636,00 m ² / d
GRADNT	Gradiente hidráulico regional	0,006
POROS	Porosidade do aquífero	0,25
B	Espessura saturada do aquífero	250,00 metros
IBOUND	Tipo da condição limite (sem limite, rio ou barreira limitando uma borda da área de estudo, ou faixa de aquífero)	Faixa de aquífero
Para cada poço de bombeamento (I=1, NPWELL)		
QPWELL (I)	Taxa de descarga do poço	Extraído de Contin Neto e Roselli (1996)
R	Raio do poço	Extraído de Contin Neto e Roselli (1996)
NSTLIN (I)	Número de linhas de fluxo para delinear zonas de captura relativas a tempo	20

Após a plotagem dos resultados, todas as zonas de captura foram sobrepostas e salvas na opção ARC / INFO do WHPA, sendo então transferidas dos *softwares* Cartalinx® para o Idrisi®. Neste último, foi sobreposto na composição de mapas com o mapa hidrogeológico de Ribeirão Preto – SP. A seguir comparou-se o mapa obtido com a carta de caracterização de vulnerabilidade natural

do sistema de aquífero Botucatu / Pirambóia de Ferreira (1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores para simulação das concentrações de BTEX para o poço 50^A (coordenadas UTM 208,54 km E-W, 7656,17 km N-S) estão apresentados nas figuras 3 a 6.

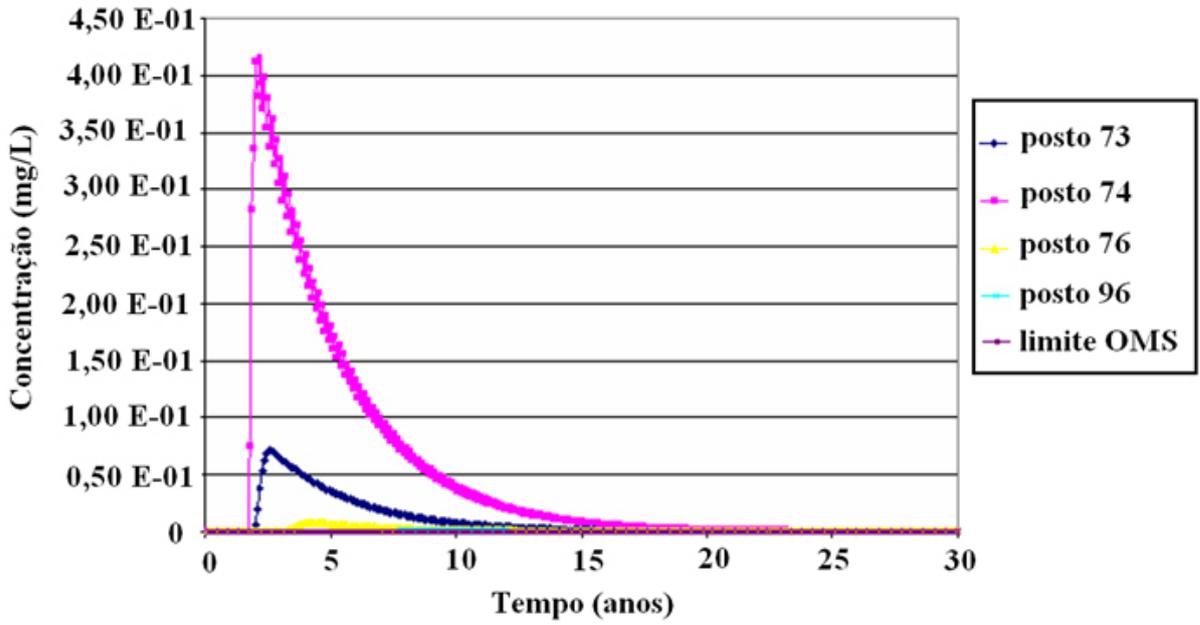


Figura 3: Concentrações de benzeno
Figure 3: Benzene concentrations

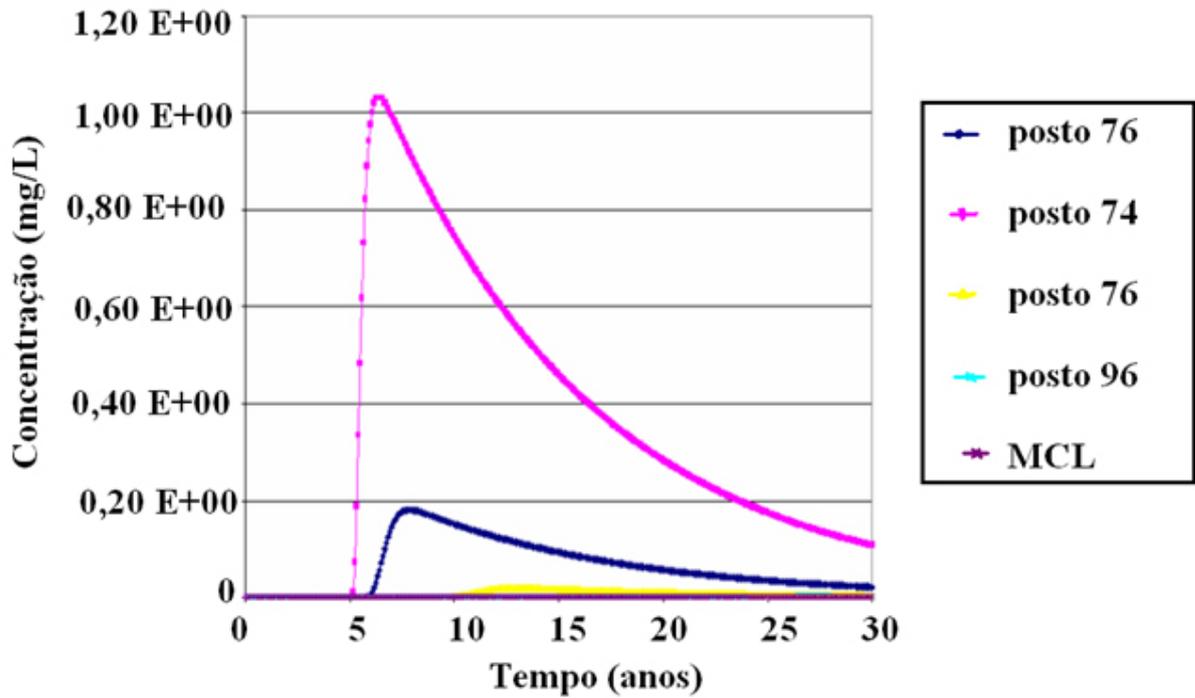


Figura 4: Concentrações de tolueno
Figure 4: Toluene concentrations

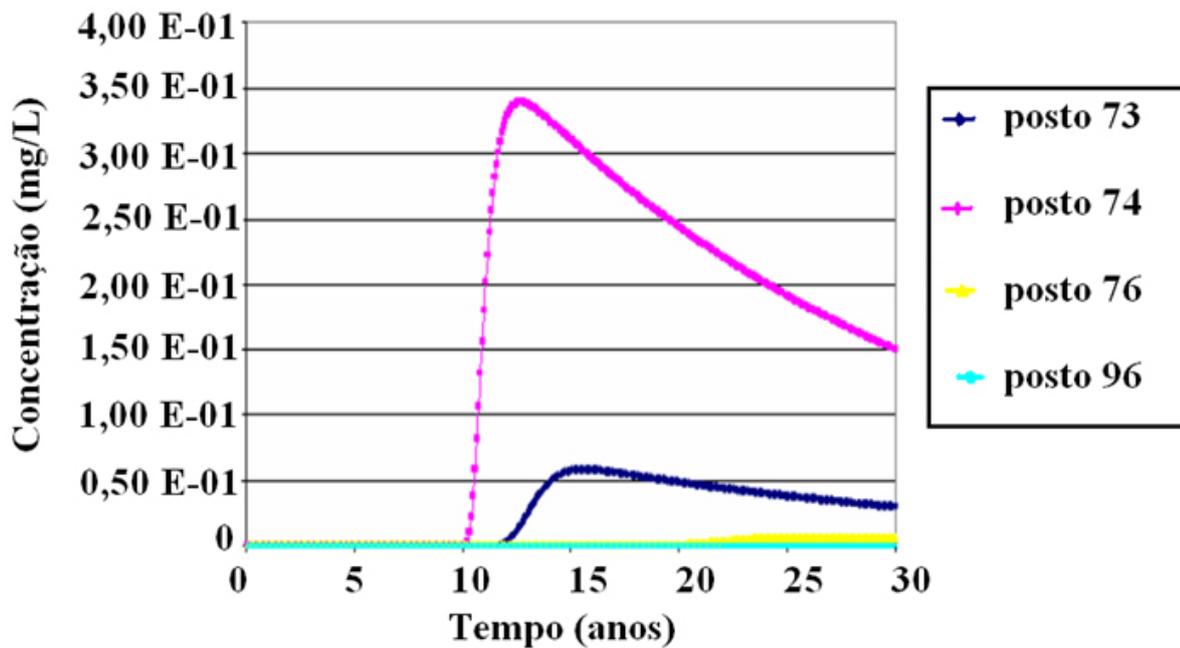


Figura 5: Concentrações de etilbenzeno
Figure 5: Ethyl-benzene concentrations

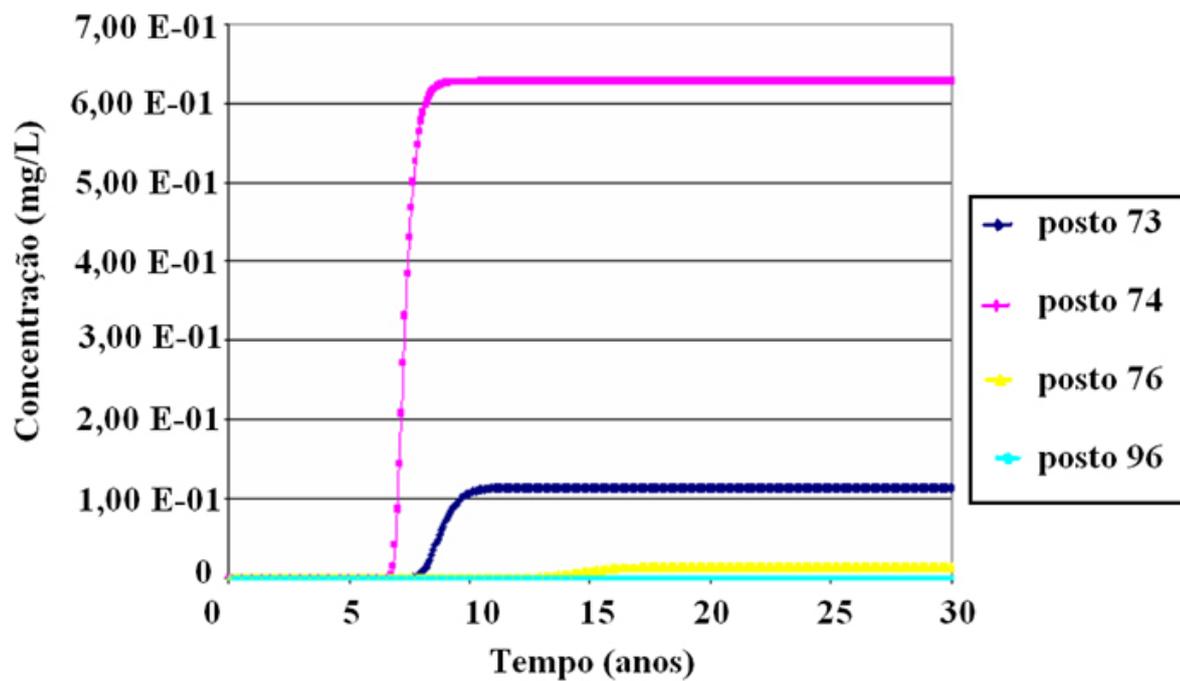


Figura 6: Concentrações de xileno
Figure 6: Xylene concentrations

As concentrações de benzeno ultrapassaram o valor estabelecido pela Portaria 518/2004 em 12 dos 104 poços analisados.

Conforme os resultados das simulações efetuadas, 12 dos 109 poços estariam sujeitos a contaminação por diferentes postos de abastecimento. Há que se ressaltar que este método para estimativa de risco total assume que não existam quaisquer interações sinérgicas ou antagonistas entre os químicos, tampouco com relação aos efeitos cumulativos de vazamentos de mais de um posto de abastecimento de combustível, o que poderia elevar o valor de tal risco.

De acordo com os resultados obtidos nas simulações com o APIDSS, quase nenhum dos vazamentos simulados iria extrapolar os valores permissíveis para o risco recomendados pela USEPA, ou seja, entre 10^{-6} a 10^{-4} de risco. Exceção feita apenas para o poço de abastecimento de

água 50^A, devido aos postos 73 e 74, na rota/contaminante, a saber:

- risco de efeito adverso à saúde humana por benzeno: devido ao posto 73, a ingestão de água (risco 2.10^{-06}) e contato dermal durante o banho (risco 2.10^{-06}); e devido ao posto 74, às mesmas rotas, com valores de risco de ambos, 1.10^{-05} .

Foram delineadas as APPs por meio de simulação com software WHPA (figura 7), para os poços de bombeamento de água que, conforme simulação com o APIDSS foram mais susceptíveis ao risco (50^A, 57, 60, 61, 65, 72, 87, 101, 124 e 130). Também, foram incluídos nessa análise os poços escolhidos em razão de seus perfis geológicos (fraturados) e/ou localização (B3 – Bonfim Paulista, 96, 103 e 125) inferior a 10 metros de um posto de abastecimento de combustíveis.

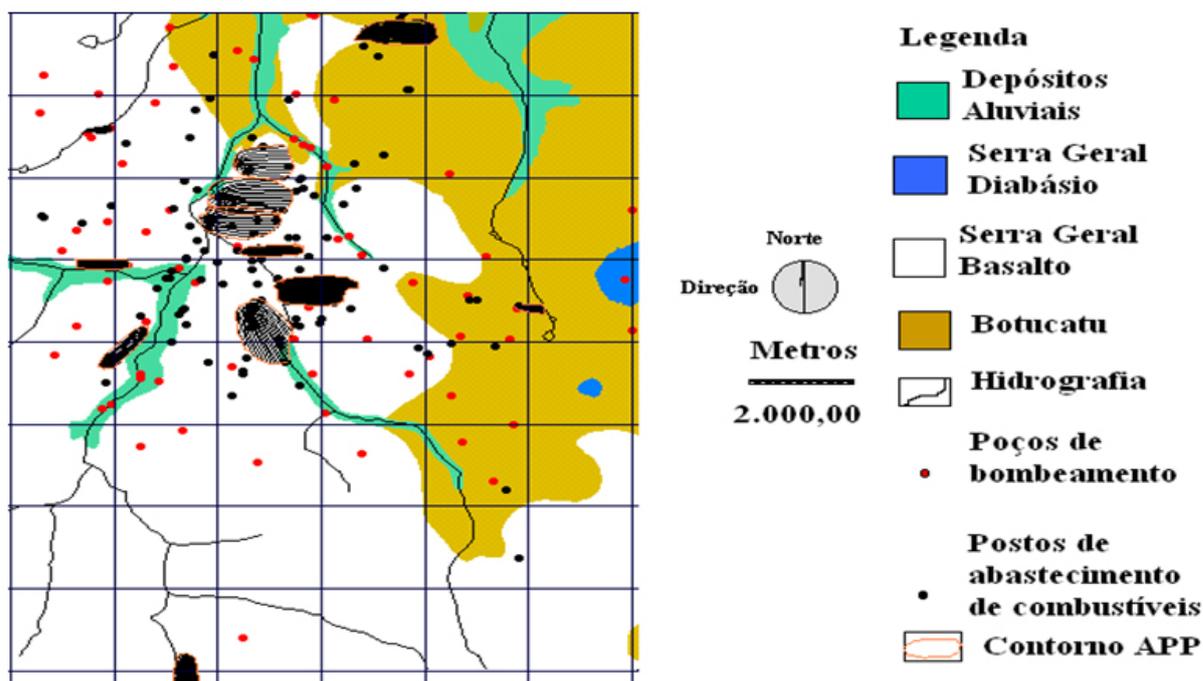


Figura 7: Delineação das APPs para poços sujeitos à contaminação
Figure 7: Delineation of APPs for wells subject to contamination

Com relação à verificação da sensibilidade do modelo APIDSS aos dados de entrada, dentre as variáveis analisadas e os impactos nas concentrações simuladas de benzeno e tolueno, o

parâmetro de condutividade hidráulica (aumento de 40%) apresentou maior variação de resultado na concentração dos poluentes (Figura 8).

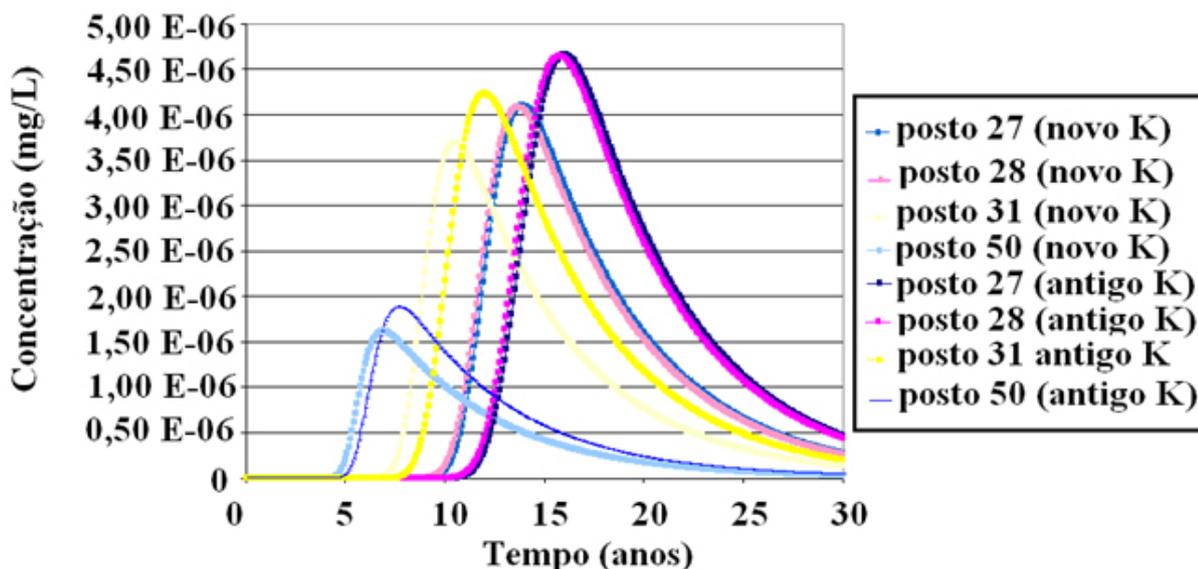


Figura 8: Análise de sensibilidade para o benzeno, resultados para condutividade hidráulica 40% maior
Figure 8: Benzene sensitivity analysis, results for hydraulic conductivity 40% higher

DISCUSSÃO

Dos valores dos gráficos das Figuras 3 a 6, foi possível avaliar o potencial de contaminação dos poços de abastecimento de água por BTEX, conforme explicitado a seguir.

- benzeno: os vazamentos decorrentes de todos os postos apresentariam concentrações nos poços de bombeamento superiores ao limite OMS ($10\mu\text{g/L}$), atingindo picos em menos de 5 anos. A contaminação decorrente do posto 73 apresentaria um pico acima do limite OMS de aproximadamente $0,4\text{ mg/l}$. As concentrações diminuiriam em 10 anos após o vazamento de BTEX simulado;

- etilbenzeno: os vazamentos decorrentes dos postos 73 e 74 teriam alcançado seus picos de contaminação entre 10 e 15 anos, com valores de respectivamente, $0,3$ e $6 \cdot 10^{-02}\text{ mg/l}$.

- tolueno: os vazamentos oriundos dos postos 73 e 74 teriam seus picos de contaminação entre 5 e 10 anos, de respectivamente, $1,0$ e $0,2\text{ mg/l}$, e estes superariam o MCL de até $1,0$ e $0,2\text{ mg/l}$, diminuindo sensivelmente suas concentrações em torno dos 30 anos.

- xileno: os vazamentos originários dos postos 73 e 74 atingiriam seus picos de contaminação, respectivamente $0,6$ e $0,1\text{ mg/l}$, os quais persistiriam durante o período de simulação (30 anos).

Nota-se também, de acordo com os resultados das simulações com o APIDSS, que o poço de abastecimento de água 50^A seria o único com potencial de risco de efeito adverso à saúde

humana (ingestão de água, inalação durante o banho e ingestão de água). Ressalta-se, entretanto, que essa assertiva é válida dentro das condições simuladas, principalmente associadas à fonte de contaminação. No caso de se ter uma fonte mais persistente, outros poços poderiam ter impacto significativo.

Observando os resultados apresentados na Figura 7, foram notados seguintes postos de abastecimento de combustíveis localizados no interior das áreas delimitadas pelas APPs dos respectivos poços de bombeamento de água: poço 125 (2 postos); poço 101 (4 postos); poço 65 (3 postos); poço 50A (2 postos); poço 87 (7 postos); poço 72 (2 postos); poço 96 (4 postos); poço 124 (7 postos); poço 130 (nenhum); poço 60 (2 postos); poço 57 (1 posto); poço 61 (4 postos); e poço B3 - Bonfim Paulista (1 posto).

Verifica-se que a área abrangida por estes poços de bombeamento de água e postos de abastecimento de combustíveis encontra-se localizada em área de risco moderado de contaminação do aquífero, descrito por Ferreira (1992).

CONCLUSÕES

A maior parte dos poços de bombeamento de água em operação, no município de Ribeirão Preto-SP, que apresentariam problemas relacionados à concentração do benzeno, mesmo para pequenos vazamentos de BTEX, localiza-se no Grupo 7 – correspondente à região central da cidade. Ressalta-se também o fato de poços dos

grupos 6, 5 e 4 também apresentarem potenciais problemas por contaminação por benzeno. Não obstante poços do grupo 1 não terem apresentado problemas em simulação de contaminação por BTEX com o software APIDSS, não significa que os mesmos não sejam focos de preocupação, pois estão localizados na região onde o aquífero Botucatu aflora, isto é região de recarga do aquífero.

Os poços de abastecimento de água que não apresentaram problemas de contaminação por BTEX no período de simulação (30 anos) adotado para o APIDSS, também não estão isentos de atenção, pois quantidades de contaminantes presentes em fase residual na zona não saturada no solo funcionam como fonte ininterrupta de contaminação pelas flutuações do nível do aquífero. O *software* APIDSS não considera essas flutuações.

Os resultados deste trabalho podem ser refinados, pois os diversos parâmetros que o envolvem sofrem variações temporais e espaciais, e para muitos, foram admitidos valores médios. Ressalta-se que o fato de se ter assumido biodegradação para todos os compostos também deve ser considerado. Uma metodologia mais conservadora não consideraria biodegradação, uma vez que ela depende muito das características geoquímicas do aquífero. Os resultados oferecem uma primeira estimativa, e suas variações influem nos resultados. Desse modo, os valores obtidos de concentração, e do risco associado, nos poços de abastecimento público não devem ser visualizados como estimativas de concentração/risco futuros nesses poços. A razão para isso é que, além das incertezas associadas ao processo de modelagem e à escolha dos parâmetros, as características das fontes de contaminação reais não são conhecidas e a fonte utilizada é baseada em dados de literatura. O estudo é válido no que se refere à comparação entre os efeitos em poços de abastecimento vizinhos a fontes de contaminação hipotéticas similares localizadas em cada um dos postos de combustível.

O parâmetro dispersividade longitudinal, para o qual foi realizada análise de sensibilidade, não alterou significativamente os valores finais de concentração de BTEX em torno dos poços de bombeamento e, por conseguinte, permaneceram inalterados os valores de quociente de risco, que expressam o risco à saúde humana. Tais valores não excederam o patamar estabelecido pela USEPA em ambas as simulações, com exceção do poço 50^A, por contaminação de benzeno devido

aos postos 73 e 74. A análise de sensibilidade foi realizada para os contaminantes benzeno e tolueno e para parâmetros de armazenabilidade; densidade de solo seco; condutividade hidráulica; fração de carbono orgânico; e porosidade efetiva. Entretanto, os parâmetros de condutividade hidráulica foi o que apresentou uma maior sensibilidade no modelo, talvez em decorrência da importância do mesmo no transporte advectivo de poluentes. Também, isto pode ter se dado em razão de que há grande possibilidade de variação dos valores de condutividade (ordens de grandeza) enquanto a porosidade se limita a uma pequena faixa.

Os postos localizados no interior das APPs necessitariam ser monitorados constantemente com relação aos possíveis vazamentos, visando à conservação da boa qualidade de água distribuída para o consumo da população de Ribeirão Preto - SP. A área delimitada pelas APPs delineadas encontra-se em região de moderado risco de contaminação do aquífero descrita por Ferreira (1992), e abarca diversos postos de abastecimento de combustíveis, notadamente na região central da cidade. Os postos avaliados no presente estudo por meio da análise dos resultados das simulações com o software APDSS também devem sofrer constante monitoramento, uma vez que existem inerentes incertezas nos valores das variáveis, dos parâmetros de entrada no código dos softwares constantes no APIDSS, no processo de transporte de contaminantes a dispersão e difusão de BTEX.

Ressalta-se a sugestão de estudos posteriores com relação à presença do etanol na gasolina, uma vez que os resultados do presente estudo são iniciais para detecção de áreas de especial interesse no interior de um município. Não obstante, o interesse pelo etanol reside no fato de que pode haver a remobilização do LNAPL e originar uma concentração maior de hidrocarbonetos dissolvidos na água subterrânea, uma vez que o etanol age como um co-solvente de diversos hidrocarbonetos, inclusive a gasolina, além de inibir a biodegradação pelo consumo preferencial de aceptores de elétrons e nutrientes, como preconizado por Powers *et al.* (2001).

Agradecimentos

À *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) pelo suporte financeiro, na bolsa de mestrado de Regina Mambeli Barros (processo 98/11873-3). Ao Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto (DAERP), pela disponibilização dos dados e informações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. API's Decision Support System for Exposure and Risk Assessment (DSS) Version 2.0. (Publicação número 4685). 1999.
- ATTEIA, O.; GUILLOT, C. Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 90, p. 81–104, 2007.
- BARRY, D. A. ; PROMMER, H.; MILLER, C. T.; ENGESGAARD, P.; BRUN, A.; ZHENG, C. Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. *Advances in Water Resources*, v. 25, p. 945–983. 2002.
- BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWLL, C. J. Groundwater contamination: transport and remediation. USA, Prentice Hall PTR. 541 p, 1994.
- BRADFORD, S. A.; ABRIOLA, L. M.; RATHFELDER, K. M. Flow and entrapment of dense nonaqueous phase liquids in physically and chemically heterogeneous aquifer formations. *Advances in Water Resources*, v. 22, n. 2, Oct. 1998, p. 117-132.
- CATALUÑA, R.; SILVA, R.; MENEZES, E. W.; IVANOV, R. B. Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines. *Fuel*, v. 87, n. 15-16, Nov. 2008, p. 3362-3368.
- CHEN, Y.; MA, H. Model comparison for risk assessment: A case study of contaminated groundwater. *Chemosphere*, v. 63, p. 751–761. 2006.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Decisão de diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005: Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/valores.asp>. Acesso em 22 de set. de 2007.
- CONTIN NETO, D. Relatório técnico do projeto de gestão da qualidade de águas subterrâneas – resultados. São Carlos. /Relatório técnico FIPAI/. 1995.
- CONTIN NETO, D.; ROSELLI, M. L. Relatório técnico do projeto de gestão da quantidade de águas subterrâneas – resultados. São Carlos. /Relatório técnico FIPAI/. 1996.
- CORSEUIL, H. X. et al. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Water Research*, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, 1998.
- CORSEUIL, H. X.; KAIPPERB, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, p. 1449–1456, 2004.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA DAEE. Banco de Dados Pluviométricos do Estado de São Paulo V. 1.0, 1998 – BcDAEE. Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras. 1998.
- DeVAULL, G. E. Indoor Vapor Intrusion with Oxygen-Limited Biodegradation for a Subsurface Gasoline Source. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, n. 9, 2007, p. 3241–3248.
- DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. Physical and chemical hydrogeology. United States of America, Hamilton Printing Company, 824 p. 1990.
- DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, n. 1-3, 15 April. 2010, p. 870-877.
- EAGLESON, P.S. Climate, Soil and vegetation. *Water Resources Research*, v. 14, n. 5, p. 705-776, 1978.
- FERREIRA, S. T. Estudo da Vulnerabilidade à Contaminação das águas Subterrâneas na região de Ribeirão Preto-SP. Rio Claro. 69 p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Geociências – Universidade Estadual Paulista. 1992.
- FERREIRA, S. B. Estudos Laboratoriais para Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada. São Carlos, 2000. 216p + apêndice. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2000.
- FOSTER, S.S.D.; HIRATA, R.C.. Determinação do Risco de Contaminação das Águas Subterrâneas: um método baseado em dados existentes. São Paulo: Instituto Geológico, 1993.
- KRISTENSEN, A. H.; POULSEN, T. G.; MORTENSEN, L.; MOLDRUP, P. Variability of soil potential for biodegradation of petroleum hydrocarbons in a heterogeneous subsurface. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1-3, 15 July. 2010, p. 573-580.
- MONTENEGRO, A. A. A. Modelação matemática do manancial subterrâneo de Ribeirão Preto. São Carlos. 154 p. Dissertação (Mestrado) –

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1990.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3. Jul/Set. 2007.

OLIVEIRA, E.; CLEARY, R. W.; CUNHA, R. C. A. Gasoline Hydrocarbons: Groundwater Pollution Potencial in Metropolitan São Paulo. In: INTERNATIONAL SEMINAR OF POLLUTION, PROTECTION AND CONTROL OF GROUNDWATER. Porto Alegre. 1990. Anais... Porto Alegre. ABAS. p. 92-103.

OLIVEIRA, E. Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos em Tanques de Armazenamento Subterrâneo. São Paulo. 112 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. 1992.

_____. Ethanol flushing of gasoline residuals - microscale and field scale experiments. Waterloo, Ontario, Canada. 147 p. Tese (Doutorado) - University of Waterloo. 1997.

POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 1 Jan. 2001, p. 79 - 123

SPITZ, K.; MORENO, J. A Practical Guide

to Groundwater and Solute Transport Modeling. John Wiley & Sons, Inc. Canadá, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. National Primary Drinking Water Standards. EPA 816-F-03-016, June 2003. Disponível em: www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mc.pdf. Acesso em 20 de jan de 2007.

_____. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. EPA/630/P-03/001F, March 2005. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=116283>. Acesso em 12 de mar de 2008.

WANG, T. A.; McTERNAN, W. F. The development and application of a multilevel decision analysis model for the remediation of contaminated groundwater under uncertainty. *Journal of Environmental Management*, v. 64, p. 221–235. 2002.

WENDLAND, E.; FLENSBERG, D. Numerical solution of two-phase flow for the advection-dominated and non-linear case. *Advances in Water Resources*, v. 28, n. 6, Jun. 2006, p. 643-660

YU, S.; FREITAS, J. G.; UNGER, A. J. A.; BARKER, J. F.; CHATZIS, J. F. Simulating the evolution of an ethanol and gasoline source zone within the capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 105, n. 1-27, Feb. 2009, p. 1-17.

