

# Aplicação de micropartículas de carvão ativado na remoção de BTEX, tetracloroetano, metais, não-metais e corante orgânico de amostras de água contaminada

*Application of activated carbon microparticles for the removal of BTEX, tetrachloroethene, metals, non-metals and organic dye from contaminated water samples*

Everton Maurício Carvalho<sup>1</sup>, Murilo Gonçalves da Rocha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geoambiente S.A., Paraná – Brasil, everton@geoambiente.eng.br

<sup>2</sup>Geoambiente S.A., Paraná – Brasil, murilo@geoambiente.eng.br

## Recebido:

19 de setembro de 2025

## Recebido no formato de revisão:

25 de fevereiro de 2026

## Aceito:

10 de março de 2026

## Disponível online:

24 de abril de 2026

## Seção:

Artigos

## Palavras-chave:

Carvão ativado.  
Barreira adsorptiva injetável.  
Adsorção.  
BTEX.  
Etenos clorados.

## Keywords:

Activated carbon.  
Permeable adsorptive barrier.  
Adsorption.  
BTEX.  
Chlorinated ethenes.

<https://doi.org/10.14295/ras.v40i1.30360>



## RESUMO

Neste trabalho, carvão ativado micrométrico disponível comercialmente foi empregado como adsorvente para descontaminar águas subterrâneas afetadas por diversos poluentes, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), tetracloroetileno (PCE) e íons metálicos tóxicos. O objetivo principal foi avaliar o potencial uso do carvão ativado micrométrico como um produto de remediação ambiental destinado a ser injetado no subsolo, formando uma barreira adsorptiva que impede a propagação de plumas de contaminação. Foi demonstrado que o carvão ativado tem uma capacidade muito alta de adsorver BTEX e compostos clorados simultaneamente em concentrações muito altas: concentrações de carbono variando de 0,5 g L<sup>-1</sup> a 0,75 g L<sup>-1</sup> foram capazes de remover 100% dos contaminantes em vários casos, e a remoção de > 95% de contaminantes foi alcançada na maioria dos experimentos. Os íons metálicos foram adsorvidos apenas moderadamente na matriz de carbono, o que sugere que outras técnicas podem ser necessárias para a remoção desse tipo de contaminante das águas subterrâneas. Além disso, alguns testes foram realizados com azul de metileno para avaliar a capacidade do carvão ativado de adsorver moléculas orgânicas carregadas, como corantes têxteis, apresentando, mais uma vez, resultados muito promissores.

## ABSTRACT

In this work, commercially available micrometric activated carbon was employed as an adsorbent to decontaminate groundwater affected by several pollutants, such as BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes), tetrachloroethylene (PCE) as well as toxic metal ions. The main goal was to assess the potential use of micrometric activated carbon as an environmental remediation product meant to be injected in the subsurface, forming an adsorptive barrier that stops contamination plumes from spreading. It was shown that the activated carbon has a very high capacity for adsorbing BTEX and chlorinated compounds simultaneously in very high concentrations: carbon concentrations ranging from 0.5 g L<sup>-1</sup> to 0.75 g L<sup>-1</sup> were able to remove 100% of the contaminants in several instances, and removal of > 95% of the VOC was achieved in most of the experiments. The metal ions were only moderately adsorbed onto the carbon matrix, which suggests that other techniques might be needed for the removal of this kind of contaminant from groundwater. Additionally, some tests were performed with methylene blue to assess the activated carbon's capacity to adsorb charged organic molecules such as textile dyes, displaying once again very promising results.

## 1. INTRODUÇÃO

As Revoluções Industriais deixaram como legado não somente avanços científicos e tecnológicos, mas também problemas ambientais com os quais a humanidade não havia se preocupado antes, como mudanças climáticas, crises energéticas e a contaminação de ar, solo e corpos d'água com uma quantidade sem precedentes de metais tóxicos, pesticidas, microplásticos e hidrocarbonetos do petróleo (Cohen *et al.*, 1984; Hu *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2011; Vardhan; Kumar; Panda, 2019). Alguns desses contaminantes são substâncias inteiramente novas, que são de difícil remoção e baixa biodegradabilidade, caso sequer sejam remotamente biodegradadas, como os compostos da classe PFAS (substâncias per- e polifluoroalquiladas) (Teymourian *et al.*, 2021). A grande variedade de maneiras com a qual o desenvolvimento humano impactou negativamente o meio ambiente faz da remediação ambiental uma empreitada desafiadora, pois existem muitos tipos de contaminantes com propriedades físico-químicas distintas, que afetam suas mobilidades, particionamentos, tempos de meia-vida e respostas às tecnologias de remediação ambiental que estão ao nosso dispor (Khan; Husain; Hejazi, 2004).

Para diversas classes de contaminantes de solo e águas subterrâneas, uma técnica consagrada de remediação é a ISCO (*in situ chemical oxidation* – oxidação química *in situ*) (Tsitonaki *et al.*, 2010). Essa técnica consiste na injeção de oxidantes nos aquíferos, como persulfato de sódio, peróxido de hidrogênio ou ferrato(VI) de potássio, que podem oxidar compostos orgânicos nocivos à espécies menos tóxicas – idealmente, mineralizando-as. Alguns compostos que podem ser eliminados por técnicas oxidativas *in situ* são os hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH – *total petroleum hydrocarbons*), BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), pesticidas, tetracloreto (PCE), tricloroetano (TCE) e até mesmo alguns metais tóxicos, que precipitam quando oxidados (Tsitonaki *et al.*, 2010).

A contaminação de solos, água e ar pelos compostos mencionados acima é motivo de grande preocupação com a saúde dos seres vivos. Por exemplo, o benzeno (integrante do grupo BTEX) é largamente considerado um agente carcinogênico e hematotóxico (Aksoy, 1989). Solventes organoclorados também são ecotóxicos, e a biodegradação de etenos clorados (como o PCE) pode dar origem ao cloreto de vinila, um gás tóxico, solúvel em água e altamente carcinogênico (Lee *et al.*, 1978). Já a contaminação por metais tóxicos está relacionada a vários tipos de condições fisiológicas, desde estresse oxidativo até aumento na incidência de tumores e problemas neurológicos, além dos danos ao meio-ambiente (Jaishankar *et al.*, 2014).

No caso de solventes organoclorados, no entanto, a oxidação química pode ser uma maneira muito custosa (financeiramente) de eliminá-los do meio ambiente. Isso se deve ao fato dos carbonos dos etenos clorados já estarem altamente oxidados devido às ligações C-Cl. Adicionalmente, etenos clorados são mais densos do que a água, podendo afundar até as camadas impermeáveis mais profundas dos aquíferos, tornando-se difíceis de alcançar (por causa disso, os bolsões de organoclorados retidos no solo ou em fase livre são comumente chamados de DNAPL – *dense non-aqueous phase liquid*). Por esses motivos, técnicas de redução química *in situ* (ISCR) também foram desenvolvidas para tratar esse tipo de ocorrência (Dolfing *et al.*, 2007). Um exemplo típico de reagente utilizado como redutor químico injetável em aquíferos são nanopartículas de ferro(0), comumente conhecidas como NZVI (*nano zero valent iron*).

No entanto, existem casos onde os hidrocarbonetos do petróleo e os solventes organoclorados podem ocorrer na mesma área contaminada. Essa situação é comum em áreas fortemente industrializadas, nas quais os solventes clorados são utilizados como desengraxantes para peças metálicas. Dessa forma, os solventes usados podem carregar consigo os hidrocarbonetos para a subsuperfície. Tratar essas áreas com métodos oxidativos pode ser bastante custoso, e os métodos redutivos são apropriados somente para tratar os solventes organoclorados, mas não os hidrocarbonetos.

Nesse contexto, uma forma interessante de tratar simultaneamente diferentes tipos de contaminantes é a aplicação das chamadas barreiras adsorptivas injetáveis (Gold *et al.*, 2008). Em alguns casos, a pluma de contaminantes dissolvidos na água subterrânea está se aproximando de um bem a proteger, como nascentes, córregos, áreas residenciais ou plantações. Nesses contextos sensíveis ao tempo, pode não haver tempo hábil para esperar a oxidação ou redução química (ou, pior ainda, a biorremediação) fazerem efeito, pois os aceptores à jusante da água subterrânea contaminada podem estar prestes a ser afetados, ou já estar sendo afetados.

A injeção de materiais adsorventes nos aquíferos podem resultar na contenção do avanço da pluma, sendo que após a imobilização da mesma, a área pode passar por um tratamento de remoção de massa mais definitivo, ou a barreira saturada pode ser removida por escavação (Luo *et al.*, 2016; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

No presente trabalho, uma forma comercial de carvão ativado micrométrico (CarbonGEO®, cedido pela empresa GEOAMBIENTE S/A, Fazenda Rio Grande) foi testado como um material adsorvente. Carvão ativado é uma substância amorfa composta principalmente por anéis aromáticos de seis membros, condensados em uma rede porosa. Em sua estrutura, também estão presentes heteroátomos ocasionais e grupos funcionais orgânicos, cujos tipos e distribuição dependem da origem e tratamentos físico-químicos aos quais o carvão foi submetido durante o processo de ativação (Bhatnagar *et al.*, 2013; Krok *et al.*, 2022). Esse tipo de material é barato e de origem renovável – de acordo com o fornecedor do carvão utilizado nesse trabalho, o mesmo é obtido a partir da pirólise das fibras de coco, e ativado com vapor de água. Isso torna o carvão ativado uma alternativa bastante ambientalmente amigável na recuperação de áreas contaminadas (Chiang; Chiang; Huang, 2001; Nor *et al.*, 2013).

Esse carvão ativado microparticulado foi estudado como um adsorvente para a remoção simultânea de BTEX e PCE de amostras de água subterrânea coletadas na região industrial de Curitiba. Adicionalmente, a capacidade de adsorção de diversos metais também foi investigada (Ag, B, Ba, Cd, Co, Cr<sup>6+</sup>, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn). Finalmente, testes de adsorção de contaminantes orgânicos polares foram realizados, utilizando o azul de metileno como um modelo de poluente têxtil. Até o momento da publicação, esse é um dos trabalhos mais completos na literatura científica no que diz respeito à variedade de compostos investigados quanto à sua adsorção no carvão ativado.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagentes e equipamentos utilizados

Carvão ativado micrométrico (CarbonGEO®) foi adquirido da empresa GEOAMBIENTE (Fazenda Rio Grande, Brasil) e utilizado como recebido. Água ultrapura (resistividade igual a 18,5 MΩ cm) foi obtida *in loco* utilizando um purificador ELGA PURELAB Option – R7 (Veolia Water, Paris, França). Soluções padrão (1,000 g L<sup>-1</sup>) dos metais foram adquiridas da Quimilab (Recife, Brasil). Ácido nítrico de grau de pureza adequado para ICP-OES foi adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha). Azul de metileno foi adquirido da Neon (Suzano, Brasil). Água contaminada com PCE e BTEX foi coletada por baixa vazão no distrito industrial de Curitiba, Brasil.

Análises cromatográficas de compostos orgânicos voláteis foram conduzidas na LabGEO Laboratório e Pesquisa (Fazenda Rio Grande, Brasil) em um sistema CG-MS Agilent 7890B/5977b equipado com um amostrador de headspace Agilent 7697A (método USEPA 5021 Revisão 2:2014). A temperatura do forno do cromatógrafo é de 85 °C, enquanto a temperatura do loop é de 90 °C, operando a uma pressão de 20 psi, com tempo de equilíbrio de 10 min. A temperatura do injetor é de 230 °C com uma razão de *split* de 10 para 1. A coluna utilizada no cromatógrafo é uma coluna Agilent DB-VRX de 60 metros de comprimento, com espessura de filme de 1,4 µm e diâmetro interno de 0,25 mm, operando com fluxo de hélio a 1,2 mL/min. A rampa de temperatura utilizada nas análises cromatográficas possui uma fase de 2 minutos com rampa de 10 °C/min até atingir 40 °C (mantida por 1 min), seguido de uma rampa de 20 °C/min até atingir 150 °C (mantida por 1 min), seguida de outra rampa de 20 °C/min até atingir 250 °C, também mantida por 1 min. O limite de quantificação (LQ) dos compostos de interesse é de 0,5 µg/L para benzeno, 1,0 µg/L para tetracloroetano, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, 2,0 µg/L para m,p-xilenos. O limite de detecção (LD) é de 0,25 µg/L para benzeno, 0,5 µg/L para tetracloroetano, tolueno, etilbenzeno e o-xileno e 1,0 µg/L para m,p-xilenos. A faixa linear de trabalho situa-se entre 0,5 e 800 µg/L. É utilizado fluorbenzeno como *surrogate* volátil para validar a recuperação dos analitos, sendo necessário recuperar no mínimo 70% do fluorbenzeno para que as amostras sejam consideradas validadas pelo INMETRO (ISO 17025:2017).

Análises de isoterma de adsorção das amostras de carvão ativado foram conduzidas na central analítica do departamento de química da Universidade Federal do Paraná, em um analisador Quantachrome Nova, operando com N<sub>2</sub> a 77,350 K.

A quantificação dos íons metálicos foi conduzida na LabGEO Laboratório e Pesquisa, usando um ICP-OES Agilent 5800 equipado com um autoamostrador Agilent SPS 4 e um acessório gerador de vapores Agilent 77P.

Espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram coletados em um espectrofotômetro Lovibond SpectroDirect, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR, Curitiba, Brasil), por meio de um microscópio JEOL-JEM 1200 (Tóquio, Japão), operando a 120 kV.

A análise granulométrica por difração de raios *laser* foi conduzida em triplicata no Laboratório de Estudos Sedimentológicos e Petrologia Sedimentar da Universidade Federal do Paraná (LabESed – UFPR), utilizando um analisador MICROTRAC S 3500. O método possui uma faixa de trabalho de 0,01 até 10000  $\mu\text{m}$ , e os resultados reportados são o acúmulo de três réplicas.

## 2.2. Planejamento experimental

No estudo da adsorção de VOC, um planejamento fatorial  $N^k = 3^2$  (ou seja, duas variáveis sendo estudadas em três níveis cada, sendo os níveis codificados como -1, 0 e 1) foi utilizado para construir um modelo matemático do fenômeno (Box; Hunter; Hunter, 2005). No modelo, a variável dependente foi a adsorção de VOC total e as variáveis independentes foram as concentrações de VOC total (BTEX + tetracloroetano) e a concentração de carvão ativado. Para alterar a concentração de VOC na água, a concentração inicial foi diminuída, fazendo diluições de 2 e de 3 vezes da concentração original, utilizando água subterrânea do mesmo local, mas que não continha os analitos. Uma amostra de 10 mL da água subterrânea foi analisada por cromatografia em triplicata para se determinar a concentração inicial de VOC, número que serviu de controle para calcular a porcentagem de contaminantes removidos. Além disso, foram feitas análises em triplicatas no ponto central localizado na origem (0,0,0) da hypersuperfície do domínio experimental, para se obter uma estimativa da variância e dos erros padrões dos coeficientes do modelo.<sup>16</sup>

A decisão de diluir as amostras para obter as diferentes concentrações de contaminantes foi tomada baseada em algumas considerações: primeiramente, essa é a única forma de garantir que as amostras utilizadas nos experimentos tenham concentrações que obedeçam de forma aproximada a simetria necessária para o ajuste do modelo estatístico por ordinários mínimos quadrados, ou seja, deve haver uma concentração intermediária, enquanto as concentrações superior e inferior devem ser simétricas em torno dessa concentração intermediária. Como não é possível garantir que amostras reais apresentarão esse perfil, optou-se por manipular essa variável diretamente, cobrindo um intervalo de concentrações plausíveis de serem encontradas em campo. Dos pontos de vista estatístico e químico, não há problema nessa manipulação, visto que a diluição foi feita com água subterrânea local, mas que foi coletada em poços onde não foi detectada contaminação, mantendo os parâmetros físico-químicos e força iônica da água relativamente constante, mesmo após a diluição.

Nesse contexto, é importante também ressaltar que independentemente dessa escolha de estabelecer manualmente a concentração dos analitos, nenhum modelo estatístico deve ser extrapolado para além do seu domínio experimental (Box; Hunter; Hunter, 2005). Os modelos são válidos somente dentro do espaço definido pelos valores das variáveis independentes. Uma forma de entender esse fato intuitivamente é que o modelo estatístico gerado (a equação) não possui mecanismos que impedem sua aplicação para situações absurdas, como a quantidades de oxidante que produziriam rendimentos superiores a 100%. Além disso, propriedades físico-químicas que limitam o sistema (como a solubilidade em água dos contaminantes investigados) também poderiam receber valores irreais, fazendo com que a equação prediga resultados sem significado físico ou químico.

Os níveis da variável "concentração de carvão ativado" foram escolhidos como 0,25 g L<sup>-1</sup>, 0,50 g L<sup>-1</sup> e 0,75 g L<sup>-1</sup>. A matriz de planejamento experimental é mostrada na tabela 1. Os experimentos foram executados em ordem aleatória, a fim de garantir que as observações sejam independentes umas das outras.

Os experimentos de adsorção de VOC foram conduzidos em frascos de vidro de 40 mL, vedados com tampa com septo de silicone revestido com PTFE. A água contaminada com os compostos orgânicos voláteis foi adicionada aos frascos com uma pequena massa de carvão ativado. Os frascos foram totalmente preenchidos com água e fechados sem que houvesse espaços vazios no interior, para minimizar a perda de contaminantes por volatilização. Em seguida, os frascos permaneceram em repouso por duas horas em temperatura controlada (18  $\pm$  2 °C),

até que boa parte do carvão decantasse. Uma vez decantado, as amostras foram rapidamente filtradas utilizando filtros hidrofílicos para seringas, e preparadas para análises cromatográficas de acordo com o método USAEPA 5021. O modelo matemático e os gráficos foram codificados em Python 3.10.5, rodando na interface Jupyter Notebook (Kluyver *et al.*, 2016), usando as livrarias numpy (Harris *et al.*, 2020), pandas (McKinney, 2010), statsmodels (Seabold; Perktold, 2010) e matplotlib (Hunter, 2007).

**Tabela 1** – Matriz de planejamento experimental para os ensaios de adsorção de VOC

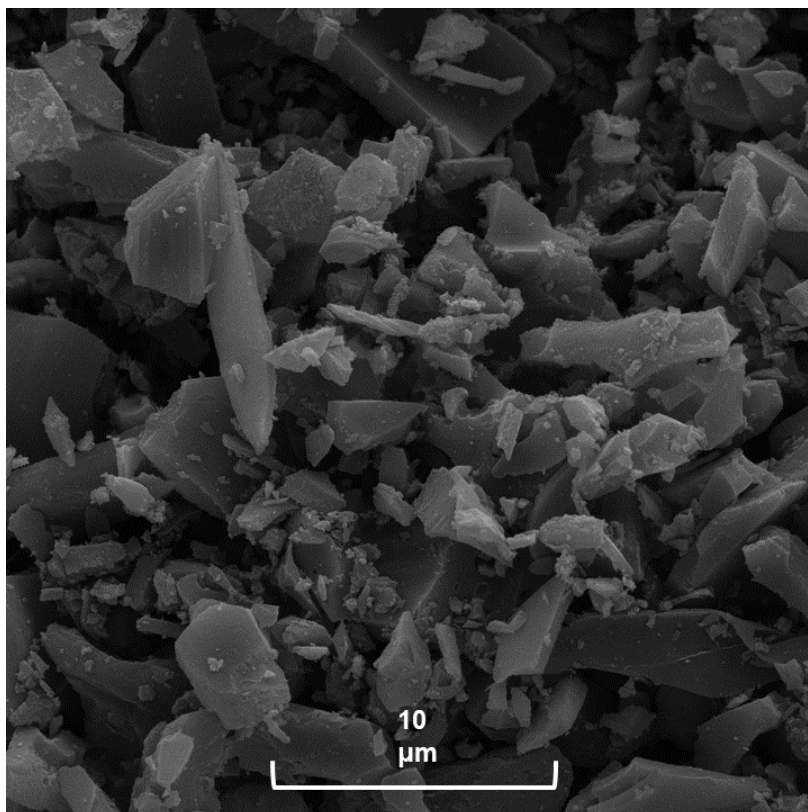
Número do experimento	Ordem de execução	Concentração de VOC <sup>a</sup>	Concentração de carvão ativado <sup>b</sup>
1	2	-1	-1
2	4	-1	0
3	11	-1	1
4	7	0	-1
5	9	0	0
6	5	0	0
7	3	0	0
8	1	0	1
9	6	1	-1
10	10	1	0
11	8	1	1

Quanto ao estudo da adsorção de metais e não-metais, para cada elemento químico investigado, foram utilizadas soluções aquosas com concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup>, utilizando água ultrapura e os padrões cromatográficos de cada elemento químico. Esses 100 mL de solução foram combinados com 50 mg de carvão ativado, que foram homogeneizados e mantidos sob agitação usando um agitador orbital, durante aproximadamente 2 horas. Após esse período, as amostras foram filtradas e analisadas por ICP-OES. Para cada análise, 100 µL da amostra filtrada foi diluída para 10 mL com água ultrapura. A concentração esperada nas amostras, diluídas, caso não houvesse adsorção alguma, seria de 100 µg L<sup>-1</sup>. Todas as análises foram feitas em duplicata. Foram realizadas análises do sobrenadante de dispersões do carvão ativado, para quantificar qualquer lixiviação de metais proveniente do carvão. Não foram quantificados metais em quantidades significativas (resultados não exibidos neste trabalho). Os experimentos foram conduzidos em temperatura controlada (18 ± 2 °C), e todas as soluções tiveram seu pH ajustado para 5 com HCl diluído, para evitar a precipitação dos metais. A força iônica das soluções utilizadas nos experimentos foi de cerca de 1x10<sup>-3</sup> para os metais trivalentes, cerca de 2x10<sup>-4</sup> para metais bivalentes e cerca de 9x10<sup>-5</sup> para os metais monovalentes (desprezando-se a autoionização da água, que é da ordem de 10<sup>-7</sup>).

Por fim, no estudo de adsorção do corante catiônico azul de metileno, foi construída uma curva de calibração relacionando a intensidade da banda de absorção em  $\lambda = 664$  nm à sua concentração em solução aquosa. Uma solução estoque de azul de metileno (40 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada, e porções de 100 mL dessa solução foram tratadas com diferentes quantidades de carvão ativado: zero, 100 mg L<sup>-1</sup>, 300 mg L<sup>-1</sup> e 500 mg L<sup>-1</sup>. As dispersões foram agitadas em um agitador orbital por duas horas, em temperatura controlada (18 ± 2 °C) e filtradas em filtros do tipo membrana (as soluções controle também foram filtradas). Uma vez filtradas, as soluções tiveram seus espectros eletrônicos de absorção analisados por espectrofotometria para quantificar o contaminante modelo nas amostras tratadas.

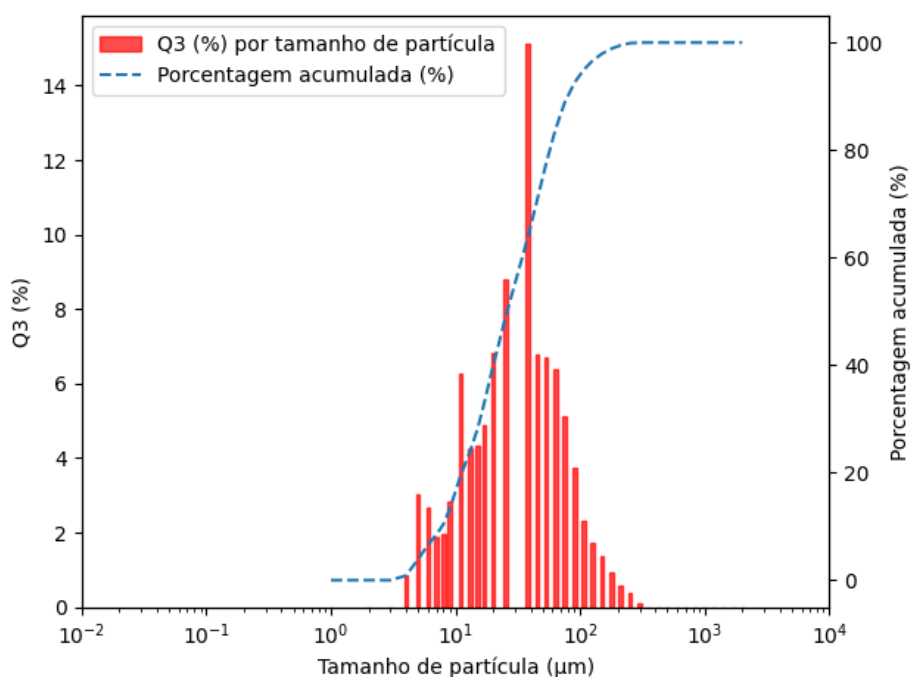
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da isoterma de BET revelou uma área superficial específica de 588,537 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esse valor elevado confere ao carvão ativado uma abundância de sítios de adsorção disponíveis em sua superfície, o que leva a esperar que compostos com polaridade compatível com a superfície serão adsorvidos com bastante eficiência. Será discutido então o desempenho de adsorção de VOC (BTEX + PCE), metais dissolvidos e azul de metileno, a fim de verificar se essa grande área superficial específica é realmente útil para fins de remediação ambiental. Além da estrutura porosa típica de amostras de carvão ativado, o tamanho diminuto das partículas também ajuda a conferir ao sólido uma alta área superficial específica. Na figura 1, é exibida uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do carvão utilizado no presente estudo, sendo possível observar partículas com uma grande variedade de tamanhos. As partículas amostradas nessa microscopia apresentam diâmetro de cerca de 10 µm, embora a análise de granulometria por difração de raios laser forneça uma informação mais detalhada da distribuição de tamanho de partículas, como mostrado a seguir.



**Figura 1.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra representativa do sólido utilizado nesse estudo.

Os resultados das análises granulométricas por difração de raios *laser* mostraram uma distribuição de tamanho de partículas que se aproxima de uma distribuição Gaussiana, quando a frequência de ocorrência do tamanho das partículas é exibida em função do tamanho de partícula, em escala logarítmica, conforme exibido na figura 2. De acordo com os resultados da análise, 100% das partículas possuem 250  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e 92,53% das partículas possuem diâmetro de 90  $\mu\text{m}$  ou menos, sendo 38  $\mu\text{m}$  o diâmetro que ocorre com maior frequência, com 15,12% das partículas desse tamanho.



**Figura 2.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra representativa do sólido utilizado nesse estudo.

A concentração inicial de VOC nas amostras de água subterrânea coletadas foi determinada como sendo igual a 2011,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dos quais 943,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  (46,93%) são BTEX e 1067,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (53,07%) são PCE. Quantidades extremamente pequenas de tricloroeteno e propilbenzeno também foram observadas em uma das amostras, mas uma vez que se tratam de quantidades muito pequenas e que não foram observadas em quase nenhum dos experimentos, essas substâncias não serão discutidas aqui. O ponto (0,0,0) do domínio experimental e o controle foram feitos em réplica (triplicata), e o erro padrão da concentração inicial de VOC foi de  $\pm 35,58 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O primeiro resultado digno de nota é o fato de que entre o PCE e o BTEX, não parece haver nenhuma competição inibitória pela matriz adsorvente, pelo menos não no domínio experimental estudado (ou seja, nessas condições de concentração de carvão, de contaminantes e na proporção de BTEX para PCE encontrada nessas amostras de água subterrânea). No domínio experimental estudado, o intercepto do modelo matemático é igual a 98,4884% ( $\pm 1,009\%$ ), que é o resultado médio de adsorção dos contaminantes. A média de BTEX adsorvido nos experimentos foi de 98,8769% ( $\pm 0,725\%$ ) e a média de adsorção de PCE foi de 97,1500% ( $\pm 1,118\%$ ). Dada a proximidade dos resultados obtidos, é possível afirmar que existe apenas uma ligeira preferência da matriz de carvão ativado pelo BTEX frente ao PCE, confirmando que em cenários de contaminação de aquíferos por ambos os tipos de contaminantes, a aplicação de micropartículas de carvão ativado pode ser uma maneira bastante promissora de conter o avanço de plumas. Os resultados individuais de cada um dos 11 ensaios executados são exibidos na tabela 2.

**Tabela 2** – Resultados da adsorção de VOC em CarbonGEO

Número do experimento	Porcentagem de BTEX removida	Porcentagem de tetracloroeteno removida	Porcentagem de VOC total removida
1	100	98,16	99,08
2	100	99,17	99,59
3	100	100	100
4	95,65	92,06	93,86
5	99,08	94,18	96,63
6	99,57	97,65	98,61
7	100	100	100
8	100	98,62	99,31
9	82,63	78,51	80,57
10	94,46	94,75	94,61
11	100	100	100

A descrição matemática completa do fenômeno é mostrada na equação 1 abaixo:

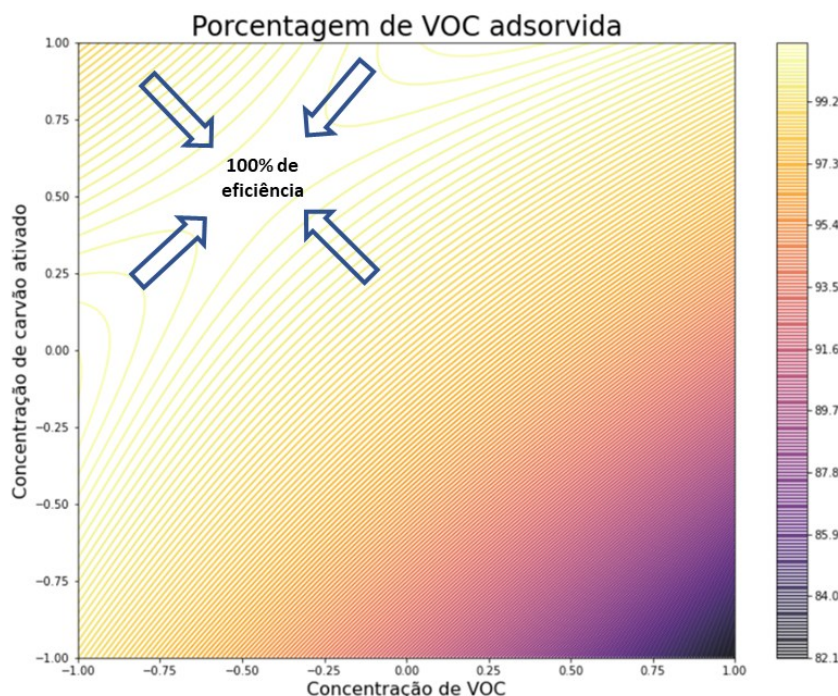
$$P = 98,4884 (\pm 1,009) - 3,9158(\pm 0,803)x + 4,300 (\pm 0,803)y + 4,6275 (\pm 0,983)xy - 1,5036(\pm 1,236)x^2 - 2,0161(\pm 1,236)y^2 \quad (1)$$

Na equação 1,  $P$  = porcentagem adsorvida,  $x$  = concentração de VOC e  $y$  = concentração de CarbonGEO®. Para o modelo acima, o coeficiente de determinação é  $R^2 = 0,941$  e o coeficiente ajustado é  $R^2_{\text{adj}} = 0,883$ . O coeficiente ajustado representa uma melhor maneira de expressar a proporcionalidade entre as variáveis independentes e a dependente, especialmente visto que a adição de novos parâmetros nos modelos sempre causa um aumento no valor do  $R^2$ , mesmo que o poder preditivo não melhore (Box; Hunter; Hunter, 2005; Srivastava; Srivastava; Ullah, 1995).

Os coeficientes de primeira ordem se comportam de uma maneira bastante intuitiva: como esperado, um aumento em  $x$  (concentração de VOC) causa uma queda na porcentagem adsorvida, e um aumento em  $y$  (concentração de carvão ativado) causa um aumento na porcentagem adsorvida, o que se reflete nos sinais desses coeficientes. Interessantemente, existe uma considerável interação entre as duas variáveis, que surge na forma do termo  $xy$ , cuja influência é maior do que a influência de cada um dos efeitos principais individualmente. A magnitude desse tipo de interação de variáveis só é possível ser quantificada por meio de métodos multivariados como o apresentado nesse trabalho.

Quanto aos termos quadráticos, esses são de menor magnitude (menor módulo dos coeficientes e maior erro padrão associado), o que demonstra que sua significância estatística é consideravelmente menor.

Esse é frequentemente o caso (Box; Hunter; Hunter, 2005), mas existem várias exceções para essa regra de que termos de ordens baixa costumam ser mais importantes do que interações e termos de ordem alta. Contudo, eles não foram descartados do modelo (os coeficientes de determinação do modelo com ou sem sua presença permanecem praticamente inalterados), e sua existência, por mais sutil que seja, implica na existência de um máximo de adsorção no domínio experimental estudado. Essas características podem ser vistas na figura 3, que mostra a superfície de isorrespostas para o domínio experimental.



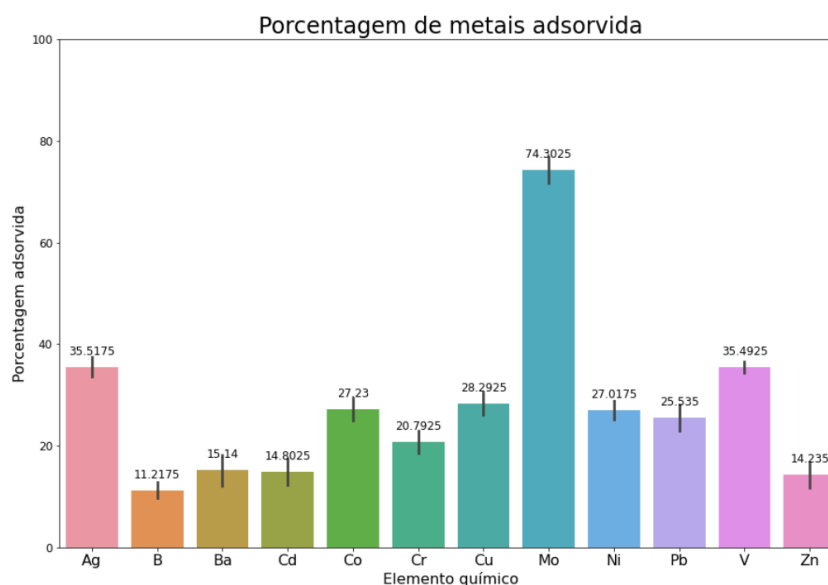
**Figura 3.** Superfície de isorrespostas para o experimento de adsorção de VOC, resultante do modelo matemático obtido. Cada linha no gráfico representa uma região no domínio experimental (proporções carvão/VOC) que dão origem ao mesmo resultado experimental de adsorção de VOC. A figura acima pode ser entendida como uma projeção da superfície  $P(x,y)$ .

A consequência mais interessante da existência dos termos quadráticos na equação que descreve esse fenômeno é que existe um máximo de adsorção no domínio experimental estudado – em outras palavras, existe uma região (em cerca de  $x = -0,50$  /  $y = +0,50$ ) onde o máximo de adsorção acontece (100%), e desvios ao longo do eixo  $x$  e  $y$  em qualquer direção ocasionam na diminuição do desempenho de adsorção. Em outras palavras, exagerar na dose de adsorvente impacta negativamente na remoção dos contaminantes. Uma hipótese para explicar essa observação é que, a partir de uma certa concentração de carvão ativado disperso, as partículas podem começar a se agregar, reduzindo a área superficial disponível para a adsorção.

A tabela 2, a equação 1 e a figura 3 mostram que o carvão ativado demonstrou uma excelente capacidade de adsorção dos compostos orgânicos voláteis, adsorvendo 100% em várias das condições estudadas. Mesmo no cenário mais ineficiente (com a menor quantidade do adsorvente e a maior quantidade de contaminantes – experimento 9), 80,57% dos VOC foram adsorvidos, confirmando a hipótese de que o carvão ativado pode ser uma solução para a contenção do avanço de plumas de contaminação. No entanto, para dimensionar corretamente a aplicação desse tipo de produto remediador em um site contaminado, é recomendado fazer ensaios de bancada utilizando a água subterrânea do site a ser tratado, pois muitas outras variáveis biogeoquímicas podem influenciar na eficácia da remoção de contaminantes. A injeção do carvão ativado também será regida pela porosidade do meio em que será injetado, que determinará o raio de influência de possíveis aplicações do produto (ou seja, o tamanho do volume do aquífero que consegue ser atingido pela injeção de carvão ativado).

Com essas considerações em mente, outros ensaios estão sendo conduzidos, testando a capacidade filtrante de diversos tipos de solo impregnados com carvão ativado via injeção. Nesses experimentos, o solo formará uma matriz filtrante, pela qual a água subterrânea será percolada. No entanto, esses ensaios ainda estão sendo realizados e seus resultados serão publicados posteriormente.

Inicia-se agora a discussão dos resultados da adsorção de metais e não-metais. Diferentemente dos ensaios com VOC, a água contaminada com metais e não-metais foi produzida em laboratório, e não se tratam de amostras reais de água subterrânea contaminada. A figura 4 mostra os resultados de porcentagem de adsorção de maneira gráfica.



**Figura 4.** Resultados de adsorção dos metais nas condições experimentais investigadas. Foi verificada uma variedade considerável na afinidade dos diversos elementos químicos pelo carvão ativado.

A adsorção dos metais e não-metais em carvão ativado demonstrou um comportamento bastante diverso, com alguns metais apresentando baixíssima interação com o CarbonGEO (Zn), média (V) ou alta (Mo). No geral, o desempenho de adsorção do carvão ativado para metais não foi tão interessante quanto para os VOC. De fato, considerando a estrutura química do carvão ativado, pode-se argumentar que seja mesmo esperado que compostos orgânicos possam ser mais bem adsorvidos: a superfície do carvão ativado é predominantemente hidrofóbica, e mesmo compostos orgânicos mais polares ainda conseguem fazer algumas interações hidrofóbicas.

Já no caso dos íons metálicos, os principais modos de interação possíveis seriam atrações eletrostáticas, a complexação de íons em grupos funcionais na superfície do adsorvente e, possivelmente, compatibilidade do tamanho de poros. Uma vez que a funcionalização da superfície e a porosidade são fatores que podem ser controlados durante a síntese, ativação e pós-tratamento do carvão ativado, pode ser possível ajustar as propriedades do mesmo para criar um adsorvente específico para metais. No entanto, o carvão testado nesse trabalho demonstra maior eficácia para compostos orgânicos.

A comparação com outros trabalhos que empregaram carvão ativado na adsorção de metais é difícil, pois cada trabalho reportado utiliza um carvão diferente, oriundo de diferentes matérias-primas, ativados de diferentes maneiras e aplicados em diferentes concentrações, com diferentes tempos de contato entre os metais e o adsorvente. No entanto, é interessante comparar os resultados com alguns outros encontrados na literatura. Por exemplo, em um trabalho publicado com resultados interessantes (Patel, 2020), foram reportadas eficiências de adsorção para vários metais em um carvão obtido da carbonização de folhas da planta *Azadirachta indica*, e que foi ativado com ácido fosfórico. A ordem de eficiência de remoção observada por Patel foi, da maior para a menor, Pb > Cu > Cr > Zn > Ni > Cd. Já no presente trabalho, a ordem foi de Cu > Ni > Pb > Cr > Cd > Zn. Além disso, a concentração de carvão empregada por Patel em seus experimentos foi de 2 g L<sup>-1</sup>, cerca de 2,66 vezes maior do que o que foi utilizado no presente trabalho. Nessas condições de reação, Patel conseguiu remover cerca de 60% do chumbo em solução aquosa. Os resultados reportados por ele foram bastante interessantes, e confirmam a versatilidade do carvão ativado como produto remediador. No entanto, os resultados de Patel devem ser encarados com a ressalva cautelosa de que concentrações de 2 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado, mesmo microparticulado, podem ser inviáveis de serem aplicadas em solos de vários perfis litológicos com baixa porosidade efetiva (poros interconectados) por injeção, sendo viável somente a escavação e mistura mecânica com o solo.



A eficácia de remoção do corante azul de metileno com carvão ativado mostra que a aplicação de barreiras adsorptivas injetáveis também possui precedente para ser uma solução para aquíferos contaminados com corantes têxteis. Alguns corantes têxteis são carcinogênicos e podem causar desequilíbrios na fauna e na flora, além de atrapalhar processos fotossintéticos. Um exemplo desses corantes nocivos é o corante verde brilhante (Rocha *et al.*, 2019). Além da eficiência de adsorção ter sido interessante para o corante azul de metileno, a concentração de carvão ativado empregada foi baixa o bastante para que a aplicação por injeção seja possível em solos com litologia mais porosa (solos arenosos, por exemplo) (Payne; Quinnan; Potter, 2008).

#### 4. CONCLUSÕES

Tendo em vista o contexto de que há cada vez mais variedade de contaminantes afetando a biosfera, com várias propriedades físico-químicas diferentes, o carvão ativado emerge como uma solução de amplo espectro. Os resultados experimentais do presente trabalho mostraram que esse tipo de contaminante possui grande potencial para tratar hidrocarbonetos oriundos do petróleo, solventes organoclorados, corantes têxteis e, em determinadas condições, metais tóxicos, como aqueles encontrados em drenagens ácidas de mina. Além disso, outros trabalhos na literatura também reportaram a aplicação de carvão ativado como adsorvente para outros compostos, como pesticidas e perfluoroalquilados (PFAS) (Mcgregor, 2018). Além disso, trata-se de um material de baixo custo e de origem ambientalmente amigável, utilizando fibras de plantas.

É claro que, naturalmente, uma pergunta que surge ao pensar alguns instantes sobre a aplicação do carvão ativado é a seguinte: e depois? O que deve ser feito com o material que foi injetado no solo? Ele deve ficar lá para sempre? O equilíbrio químico de adsorção não causará a eventual lixiviação dos contaminantes adsorvidos? Pois bem, há mais do que apenas uma resposta para cada uma dessas perguntas. Como mencionado anteriormente, cenários emergenciais costumam requerer intervenções rápidas para impedir que a pluma de contaminantes dissolvidos atinja aceptoros. No entanto, depois que o avanço da pluma foi contida e sua fonte foi extinta (ou por mobilidade na subsuperfície, ou por remediação), algumas das opções disponíveis para lidar com a barreira injetada são: 1) – a escavação do local, quando possível, para remoção do solo e do adsorvente saturado de contaminantes; 2) – a execução de técnicas de oxidação ou redução *in situ* ou 3) – monitorar a qualidade da água e solo da área para verificar se realmente está havendo a necessidade de interferir na barreira que já foi injetada, pois processos de biorremediação podem estar acontecendo mais rápido do que processos de dessorção. O presente estudo mostrou que nas condições estudadas, a interação entre o carvão ativado e esses contaminantes (especialmente o BTEX e o tetracloroetano) é forte o bastante para que o equilíbrio de adsorção mantenha grande parte da massa adsorvida no carvão, e não em solução. Como o carvão ativado não é biodegradável, a barreira deve se manter íntegra após a injeção, mantendo os compostos adsorvidos até que sejam biodegradados, quando estes forem biodegradáveis. No entanto, cada cenário de aplicação deve ser avaliado individualmente, com decisões baseadas em monitoramentos ambientais robustos. O dimensionamento de aplicação desse tipo de substância no solo também deve levar em consideração fatores como o fluxo mássico de contaminantes, informação que permitirá determinar por quanto tempo a barreira será capaz de capturar aportes de contaminantes, enquanto os centros de massa a montante (óleos residuais no solo) devem ser tratados por outras técnicas de remediação, como a oxidação química *in situ* (ISCO) ou a remoção física do solo afetado.

Considerando o baixo custo, alta versatilidade, alto desempenho e fácil obtenção, espera-se que produtos remediadores baseados em carvão ativado passem a ganhar mais popularidade no futuro. Além disso, avanços contínuos no entendimento da físico-química de contaminantes e das propriedades químicas e estruturais do carvão ativado permitirão que novos tipos desse material sejam produzidos, ajustando suas propriedades para usos mais especializados, como seletividade para espécies de difícil remoção ou aumento de raio de influência nos aquíferos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Renaldo Marcos da Silva Junior, por ter conduzido a análise de BET no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O autor também gostaria de agradecer a Carolina Gomes Quirrenbach por realizar análises de microscopia eletrônica de varredura em amostras de carvão ativado. Os autores são também gratos ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR), e ao Departamento de Química da UFPR.

## REFERÊNCIAS

- AKSOY, M. Hematotoxicity and carcinogenicity of benzene. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 82, p. 193–197, jul. 1989.
- BHATNAGAR, A. *et al.* An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 219, p. 499–511, mar. 2013.
- BOX, G. E. P. ; HUNTER, J. Stuart.; HUNTER, W. Gordon. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005.
- CHEN, S. *et al.* Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. **Desalination**, [s. l.], v. 252, n. 1–3, p. 149–156, mar. 2010.
- CHIANG, Y.-C.; CHIANG, P.-C.; HUANG, C.-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. **Carbon**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 523–534, abr. 2001.
- COHEN, S. Z. *et al.* Potential Pesticide Contamination of Groundwater from Agricultural Uses. *In*: KRUEGER, Raymond F.; SEIBER, James N. (ed.). **Treatment and Disposal of Pesticide Wastes**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 297–325.
- DOLFING, J. *et al.* In Situ Chemical Reduction (ISCR) Technologies: Significance of Low Eh Reactions. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 63–74, 24 dez. 2007.
- GOLD, L. S. *et al.* Systematic Literature Review of Uses and Levels of Occupational Exposure to Tetrachloroethylene. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 807–839, 4 nov. 2008.
- HARRIS, C. R. *et al.* Array programming with NumPy. **Nature**, [s. l.], v. 585, n. 7825, p. 357–362, 17 set. 2020.
- HU, Y. *et al.* Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 20, n. 9, p. 6150–6159, 2 set. 2013.
- HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. **Computing in Science & Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007.
- JAISHANKAR, M. *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 60–72, 1 jun. 2014.
- KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 95–122, jun. 2004.
- KLUYVER, Thomas *et al.* Jupyter Notebooks &ndash; a publishing format for reproducible computational workflows. *In*: SCHMIDT, B.; LOIZIDES, F. **Positioning and Power in Academic Publishing: Players, Agents and Agendas**. Amsterdam: IOS Press, 2016.
- KROK, B. *et al.* Remediation of zinc-contaminated groundwater by iron oxide in situ adsorption barriers – From lab to the field. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 807, p. 151066, fev. 2022.
- LEE, C. C. *et al.* Carcinogenicity of vinyl chloride and vinylidene chloride. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 15–30, jan. 1978.
- LUO, X. *et al.* Remediation of arsenic-contaminated groundwater using media-injected permeable reactive barriers with a modified montmorillonite: sand tank studies. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 870–877, 8 jan. 2016.
- MCGREGOR, R. In Situ treatment of PFAS-impacted groundwater using colloidal activated Carbon. **Remediation Journal**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 33–41, 6 jun. 2018.
- MCKINNEY, W. Data Structures for Statistical Computing in Python. *In*: PYTHON IN SCIENCE CONFERENCE, 9., 2010, Austin. **Proceeding** [...]. Austin: SciPy Proceeding, 2010. p. 57–61. DOI: <https://doi.org/10.25080/Majora-92bf1922-00a>
- NOR, N. M. *et al.* Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 658–666, dez. 2013.

- PATEL, H. Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 16895, 9 out. 2020.
- PAYNE, F. C.; QUINNAN, J. A.; POTTER, S. T. **Remediation Hydraulics**. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- ROCHA, M. G. Da *et al.* Comparison between catalytic activities of two zinc layered hydroxide salts in brilliant green organic dye bleaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 541, p. 425–433, abr. 2019.
- SEABOLD, S.; PERKTOLD, J. Statsmodels: Econometric and Statistical Modeling with Python. *In*: PYTHON IN SCIENCE CONFERENCE, 9., 2010, Austin. **Proceeding** [...]. Austin: SciPy Proceeding, 2010. p. 57-61. DOI: <https://doi.org/10.25080/Majora-92bf1922-011>
- SRIVASTAVA, A. K.; SRIVASTAVA, V. K.; ULLAH, A. The coefficient of determination and its adjusted version in linear regression models. **Econometric Reviews**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 229–240, jan. 1995.
- TANG, J. *et al.* Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 845–851, maio 2011.
- TEYMOURIAN, T. *et al.* A review of emerging PFAS contaminants: sources, fate, health risks, and a comprehensive assortment of recent sorbents for PFAS treatment by evaluating their mechanism. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 4879–4914, 18 dez. 2021.
- THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; NAIDU, R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 145–156, mar. 2008.
- TSITONAKI, A. *et al.* In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 55–91, 4 jan. 2010.
- VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 290, p. 111197, set. 2019.