

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL DIOGO RESKE

**ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) USANDO LEITO FIXO DE CARVÃO  
ATIVADO EM CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS**

Santa Maria, RS  
2020

**Gabriel Diogo Reske**

**ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) USANDO LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO EM  
CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Fernanda de Castilhos  
Coorientador: Dr. Luiz Jardel Visioli

Santa Maria, RS  
2020

Reske, Gabriel Diogo

ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) USANDO LEITO FIXO DE CARVÃO  
ATIVADO EM CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS / Gabriel Diogo Reske.-  
2020.

91 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos

Coorientador: Luiz Jardel Visioli

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2020

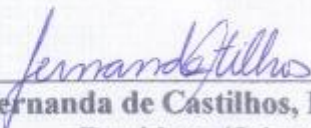
1. Adsorção 2. Leito fixo 3. Níquel 4. Carvão ativado  
5. Água Subcrítica I. Castilhos, Fernanda de II. Visioli,  
Luiz Jardel III. Título.

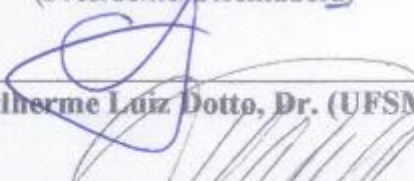
**Gabriel Diogo Reske**

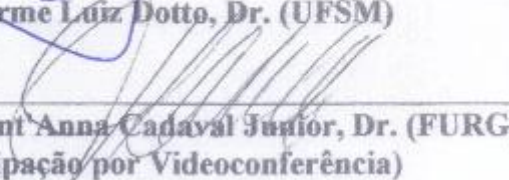
**ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) USANDO LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO EM  
CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

**Aprovado em 27 de fevereiro de 2020:**

  
\_\_\_\_\_  
**Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)**  
(Presidente/Orientadora)

  
\_\_\_\_\_  
**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)**

  
\_\_\_\_\_  
**Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior, Dr. (FURG)**  
(Participação por Videoconferência)

**Santa Maria, RS  
2020**

## AGRADECIMENTOS

À professora Dr.<sup>a</sup> Fernanda de Castilhos, orientadora deste trabalho, pela sabedoria, confiança, incentivo, disponibilidade e segurança transmitida durante a realização deste mestrado.

Ao meu coorientador, Dr. Luiz Jardel Visioli pelo auxílio durante esta caminhada.

Aos professores do departamento de engenharia química, em especial ao Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, pelos ensinamentos e dedicação.

Aos meus colegas de pós-graduação e amigos, cujo convívio se tornou mais agradável a realização desta tarefa.

A minha família, pelo incentivo, compreensão e paciência ao longo desta jornada.

Aos funcionários vinculados ao PPGEQ.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

### ADSORÇÃO DE NÍQUEL (II) USANDO LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO EM CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS

Autor: Gabriel Diogo Reske  
Orientadora: Fernanda de Castilhos

No presente trabalho foi investigado o uso de condições subcríticas no processo de adsorção de níquel em carvão ativado em leito fixo no meio aquoso, variando os valores para diferentes condições de pressão (de 5 a 25 MPa) e temperatura (de 100 a 200 °C). A avaliação dos efeitos destas variáveis na operação de adsorção foi realizada através de um planejamento experimental para a capacidade da adsorção estequiométrica. O carvão foi pré-tratado com ultrassom seguido de ataque básico com hidróxido de sódio e caracterizado para observar mudanças sob o carvão ativado antes do tratamento, após o tratamento, após a adsorção e após dessorção através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia por infravermelho (FTIR) e área superficial (BET). Foi analisada para a descrição da curva de ruptura nas condições subcríticas os modelos matemáticos da literatura de Thomas, Yoon-Nelson, BDST, Dose-response e Parallel Sigmoidal e encontrado o modelo mais adequado para a descrição das curvas sobre estas condições. Pela caracterização verificou-se um aumento na área específica assim como na área superficial devido ao pré-tratamento sobre o adsorvente e não se observou danos expressivos a estrutura do carvão ao longo do processo. Avaliando os resultados obtidos para a adsorção e comparando com o processo em condições normais o desempenho foi bastante incrementado quando utilizadas nas condições subcríticas, principalmente a 25 MPa e 200 °C. Os valores para a condição normal e a condição de 25 MPa e 200 °C foram, respectivamente de 1,54 e 6,30 mg g<sup>-1</sup> para a capacidade de adsorção estequiométrica (Q<sub>eq</sub>), 5 e 166 min para o tempo de ruptura (tr) e 28,31 e 18,71 cm para a zona de transferência de massa (ZTM). Quanto aos modelos matemáticos todos os modelos propostos ajustaram-se no geral bem aos pontos experimentais com um ( $R^2 \geq 0,957$ ) obtendo-se o melhor ajuste para descrever a curva de ruptura em condições subcríticas pelo modelo de Dose-Response ( $AIC \leq -67,28$ ).

**Palavras-chave:** Adsorção, água subcrítica, carvão ativado, leito fixo, modelos matemáticos, níquel, pressão, temperatura.

## ABSTRACT

### NICKEL (II) ADSORPTION USING FIXED BED WITH ACTIVATED CARBON IN SUBCRITICAL CONDITIONS

Author: Gabriel Diogo Reske  
Advisor: Fernanda de Castilhos

In the present work, the use of subcritical conditions in the nickel adsorption process on activated carbon in a fixed bed was investigated in the aqueous medium, with variation of the values for different pressure (from 5 to 25 MPa) and temperature (from 100 to 200 °C) conditions. The evaluation of the effects of these variables on the adsorption operation was carried out through an experimental design for the stoichiometric adsorption capacity. The activated carbon was pre-treated with ultrasound followed by a basic attack with sodium hydroxide and characterized in order to observe changes on the activated carbon before treatment, after treatment, after adsorption and after desorption using X-ray diffraction techniques (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and surface area (BET). The mathematical models in the literature of Thomas, Yoon-Nelson, BDST, Dose-response and Parallel Sigmoidal were analyzed for the description of the rupture curve in the subcritical conditions, the most suitable model for the description of the curves under these conditions was found. Characterization in general showed an increase in the specific area as well as in the surface area due to the pre-treatment on the adsorbent and no significant damage to the structure of the coal throughout the process was observed. An evaluation of the results obtained for the adsorption, in comparison with the process under normal conditions, showed that the performance was greatly increased when used in subcritical conditions, mainly at 25 MPa and 200 °C. The values for the normal condition and the condition of 25 MPa and 200 °C were 1.54 and 6.30 mg g<sup>-1</sup>, respectively for the stoichiometric adsorption capacity (Q<sub>eq</sub>), 5 and 166 min for the rupture time (tr) and 28.31 and 18.71 cm for the mass transfer zone (ZTM). As for the mathematical models, all the proposed models adjusted in general well to the experimental points (R<sup>2</sup>≥0.957) obtaining the best fit for the Dose-response model (AIC≤-67.28) to describe the curve of rupture in subcritical conditions.

**Key words:** Adsorption, supercritical water, activated carbon, fixed bed, mathematical model, nickel, pressure, temperature.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	10
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
3.1 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE NÍQUEL DE EFLUENTES .....	11
3.2 ADSORÇÃO .....	13
3.2.1 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	14
3.2.2 CARVÃO ATIVADO .....	17
3.3 TÉCNICAS DE INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS NA ADSORÇÃO.....	22
3.3.1 EFEITOS DA ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA NA ADSORÇÃO .....	24
3.4 MODELOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	26
3.4.1 MODELO DE BED DEPTH-SERVICE TIME .....	26
3.4.2 MODELO DE THOMAS.....	27
3.4.3 MODELO DE YOON-NELSON .....	27
3.4.4 MODELO DE DOSE-RESPONSE.....	27
3.4.5 MODELO DE PARALLEL SIGMOIDAL.....	28
3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE .....	28
<b>4 RESULTADOS</b> .....	30
4.1 ARTIGO 1 INTENSIFICATION OF Ni(II) ADSORPTION IN A FIXED BED COLUMN THROUGH SUBCRITICAL CONDITIONS.....	31
4.2 ARTIGO 2 STATISTICAL EVALUATION OF MATHEMATICAL MODELS TO PREDICT BREAKTHROUGH CURVES OF Ni <sup>2+</sup> ADSORPTION IN FIXED BED COLUMN AT SUBCRITICAL CONDITIONS. ....	57
4.2.1 Supplementary data .....	81
<b>5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	85
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	87
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	89



## 1 INTRODUÇÃO

O intenso crescimento e desenvolvimento agrícola e industrial nas últimas décadas desencadeou uma série de problemas ambientais devido ao uso indiscriminado de matérias com características tóxicas, como os íons metálicos pesados, que em contato com a água, dependendo da quantidade, tornam-se resíduos nocivos. A deposição desses resíduos em ambientes aquáticos apresentam um alto risco a saúde dos seres vivos, devido uma série de características negativas quando ingeridos. Algumas destas características são o fato de ser cumulativa nos seres vivos, não biodegradabilidade e causar problemas a saúde humana em grandes concentrações, que vão de alergias sobre a pele a danos cardíacos e até mesmo câncer (Shi et al., 2018; Kasprzak, Suderman e Salnikow, 2003; Kong et al., 2018).

Dentre estes elementos metálicos, um metal pesado bastante notório é o níquel  $Ni^{2+}$ , um elemento amplamente utilizado nos seguimentos industriais, em destaque nos processos de galvanoplastia e fundição de metais (Kong et al., 2018). Como forma de prevenção na disposição deste efluente, diversas técnicas são apresentadas como alternativas de tratamento: adsorção (Shi et al., 2018), resina de troca iônica (Al-Enezi, Hamoda e Fawzi, 2004), filtração por membrana (Zouboulis, Lazaridis e Grohmann, 2002), processos oxidativos avançados (Contreras et al., 2002), tratamento biológico (Wang e Shen, 1994), extração por solvente (Lin e Juang, 2002), tratamento eletroquímico (Szpyrkowicz, Naumczyk e Zilio-Grandi, 1995), eletrocoagulação-floculação (Shi et al., 2007). Dentre os diversos métodos citados anteriormente, a adsorção destaca-se devido uma série de vantagem, como a não formação de lodos, a não geração de subprodutos líquidos e gasosos com a possibilidade de recuperação e reutilização do adsorvente tornando sustentável (Kong et al., 2018).

O carvão ativado tem sido relatado como uma ótima escolha para adsorção de diversos materiais, inclusive íons metálicos mesmo que em concentrações bastante baixas (Nadeem et al., 2006; Zhang, Nriagu e Itoh, 2005; Youssef, El-Nabarawy e Samra, 2004; Yanagisawa, Matsumoto e Machida, 2010; Ghasemi et al., 2015). Tal desempenho característica está atrelada à sua grande capacidade de adsorção onde sua superfície apresenta uma grande quantidade de mesoporos, microporos assim como uma grande área específica com uma estrutura porosa bem desenvolvida (Li et al., 2017; Dong et al., 1999; Yang et al., 2014).

Apensar da adsorção ser um método já amplamente estabelecido na literatura, é possível aplicar formas de melhorias deste processo através do uso de técnicas sobre o adsorvente pré-experimento e aplicação de métodos durante a adsorção para otimizar o processo de adsorção. Algumas dessas técnicas são o ultrassom, micro-ondas,  $CO_2$  supercrítico, uso de agentes

químicos, mudança de pH da solução e alterações na temperatura. O estudo da temperatura se dá majoritariamente em faixas bastante baixas e o estudo da pressão em adsorção em condições subcríticas se mostra pouco explorado, sendo relatado apenas como condição de pré-tratamento do adsorvente para melhor suas propriedades. Conforme relatado por Striolo et al., (2005), a adsorção de água nos carvões ativados depende da temperatura e pressão, bem como em condições subcríticas.

Os processos de adsorção são realizados prioritariamente em modo contínuo e batelada, sendo o modo contínuo, em coluna de leito fixo, o mais conveniente para o uso industrial. Neste contexto, o uso de modelos matemáticos tais como os modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Bed Depth-Service Time, Dose-response e Parallel Sigmoidal usados para descrever e prever curvas de ruptura a partir dos dados experimentais das colunas de leito fixo se mostra essencial para o aumento de escala de tais processos (Borba et al., 2008; Du, Zheng e Wang, 2018). Geralmente, estes modelos são empregados para adsorções em fase líquida ou vapor, sendo inexistente na literatura um estudo da viabilidade destes modelos nos processos de adsorção em condições próximas do ponto crítico.

Baseado no exposto acima, este trabalho buscou investigar a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  com emprego de condições subcríticas para a água em leito fixo, usando carvão ativado e avaliar a estrutura do carvão ativado antes e após os experimentos através de várias técnicas de caracterização. Além disso, este trabalho também avaliou a capacidade dos modelos matemáticos usualmente utilizados para adsorção líquida ou gás em leito fixo para descrever as curvas de ruptura nas condições subcríticas e discriminar o modelo mais apropriado para descrever as curvas nessas condições.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de Ni (II) em leito fixo de carvão ativado comercial e em condições subcríticas e a viabilidade do emprego de modelos matemáticos de curvas de ruptura nestas condições.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar o tratamento na superfície do carvão ativado pré-tratado através da tecnologia de ultrassom e ataque alcalino;
- Caracterizar o adsorvente nas etapas de pré-tratamento, pós-tratamento, pós-adsorção e pós-dessorção;
- Avaliar a influência das altas pressões e temperaturas no processo de adsorção utilizando um planejamento experimental para a capacidade da adsorção estequiométrica nas condições propostas;
- Determinar a condição de temperatura e pressão mais adequada na faixa dos experimentos para temperatura e pressão;
- Avaliar a recuperação e reutilização do adsorvente pela dessorção;
- Avaliar a viabilidade do uso de modelos de adsorção para as curvas de ruptura nas condições subcríticas;
- Discriminar entre os modelos investigados, o modelo mais adequado para representar as curvas de ruptura usando critérios estatísticos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE NÍQUEL DE EFLUENTES

Dentre os íons metálicos, um que se destaca é o níquel (Ni), um metal pesado pertencente ao grupo dos metais de transição na tabela periódica, com número atômico e massa atômica de 28 e 58,69, respectivamente, e valência comumente mais encontrada de 2+. Encontra-se predominante na forma de hidróxido de níquel, insolúvel em pH superiores a 6,7, permanecendo solúvel em pH inferior a 6,5 e em contato com a água apresenta a forma hexahidratada ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Em altas concentrações no corpo humano apresenta características tóxicas e não biodegradáveis tornando perigosa sua ingestão.

Dentre as utilidades deste íon metálico, destacam-se suas diversas aplicabilidades nos segmentos industriais, tais como: camadas-base na galvanoplastia, catalizador para reações de hidrogenação, tintas, pigmentos inorgânicos, baterias alcalinas, moedas, equipamentos eletrônicos, próteses clínicas e dentárias (Oliveira, 2003; Malkoc e Nuhoglu, 2006).

Segundo Kasprzak, Sunderman e Salnikow, (2003) e ATSDR, (2005) cerca de 10 a 20% da população apresenta sensibilidade à exposição ao níquel resultando em reação alérgica devido ao contato com a pele e no caso de ingestão e inspiração do íon metálico, efeitos mais agravantes são apresentados à saúde. Alguns deles incluem bronquite crônica, redução de funções pulmonares, dores de cabeça e câncer.

Devido à ampla utilização de níquel nos processos industriais assim como outros metais na forma iônica, uma contramedida de tratamento de efluentes gerados pelo segmento industrial torna-se indispensável devido ao risco à saúde causado por estas substâncias. Diante disso, são necessárias pesquisas em novas técnicas eficazes no tratamento destes poluentes para evitar o despejo no meio ambiente. Essas técnicas apresentam diferentes métodos para a remoção desses íons metálicos com diversos graus de sucesso, apresentados no Quadro 1:

Quadro 1 – Técnicas de remoção de metais.

(continua)

Técnicas	Íons removidos	Vantagens	Desvantagens	Autores
Adsorção	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Cr}^{4+}$	Boa remoção para uma ampla quantidade de diferentes contaminantes, relativamente rápido e simples aplicação	Alguns adsorventes apresentam alto custo	ABAS et al., 2013

Quadro 2 – Técnicas de remoção de metais.

(conclusão)

Resina de troca iônica	$Cd^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$	Permite o tratamento de efluentes em altas vazões de resíduo	A resina pode causar contaminações no efluente	Al-Enezi, Hamoda e Fawzi, 2004
Filtração por membrana	$Zn^{2+}$	Remoção de diversos tipos de contaminantes	Produção de lodo concentrado e baixas vazões	Zouboulis, Lazaridis e Grohmann, 2002
Processos oxidativos avançados	$Fe^{2+}$	Tratar efluentes complexos de difícil remoção	Formação de resíduos secundários e elevado custo de aplicação	Fioreze, Santos e Schmachte nberg, 2014
Tratamento biológico	$Cr^{3+}$	Bom rendimento no tratamento	Longos períodos para a remoção e dificuldade da aplicação em escala industrial	Wang e Shen, 1994
Extração por solvente	$Cu^{2+}$	Permite extrações com elevada seletividade	Gera subprodutos pelo uso do solvente	Lin e Juang, 2002
Tratamento eletroquímico	$Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Pb^{2+}$	Permite tratar efluentes em baixa concentração e múltiplas matérias com recuperação do extrato	Pouco eficaz como único tratamento e elevado custo	Bertazzoli et al., 2002
Eletrocoagulação-floculação	$Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Cr^{2+}$	Economicamente viável e fácil aplicação	Alta produção de lodo	Theodoro et al., 2010

Fonte: Autor.

Dos tratamentos apresentados no Quadro 1, para lidar com o resíduo gerado das indústrias de galvanização, a eletrocoagulação-floculação é o método mais usual de tratamento, permitindo a redução da carga poluidora para possibilitar o descarte do efluente tratado. Este tratamento, porém, gera o lodo galvânico que apresenta características tóxicas sem a possibilidade de reuso da água e recuperação dos componentes no efluente galvânico. Assim como para a eletrocoagulação-floculação, as técnicas de filtração por membrana, processos oxidativos avançados, extração por solvente são opções com geração de subprodutos contaminantes sendo necessário formas de tratamento desses subprodutos. Por outro lado, os tratamentos biológicos e eletroquímicos apresentam problemas para serem usadas em escala industrial devido à dificuldade no aumento de escalada e custo.

A troca iônica e adsorção apresentam boa possibilidade de implementação contanto que seja realizando trocas regulares dos materiais que retém o efluente na sua saturação. Algumas vantagens da adsorção além da capacidade de remover os íons metálicos em solução sem a formação de resíduos secundários tais como lodo e resíduos químicos é a possibilidade da recuperação do adsorvente e solução adsorvida através de dessorção e recuperação do material adsorvido. Outra característica marcante da adsorção é possibilidade do uso de diversos materiais como adsorvente com baixos custos de implementação, operação e fácil manuseio (Dotto et al., 2015a), de forma que novos materiais e métodos são pesquisados e desenvolvidos constantemente para a adsorção (Ali, Assim e Khan, 2012).

### 3.2 ADSORÇÃO

A técnica de adsorção explora a habilidade de certos sólidos, denominados adsorventes, de reter em sua superfície determinadas substâncias em meios que podem estar presentes em soluções líquidas ou gasosa. Essas substâncias são denominadas como adsorvatos. Tal fenômeno permite a separação dessa substâncias em solução, cuja a quantidade total adsorvida varia normalmente de 5 a 50% do peso do sólido adsorvente, ou seja, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (Gomide, 1980; Schneider, 2008). A Figura 1 mostra a representação do adsorvato sobre o adsorvente. Alguns exemplos em aplicações indústrias são:

- Tratamento de gases através de desumidificação e separação;
- Recuperação de solventes com alto valor agregado;
- Recuperação de vitaminas e produtos contidos no mosto de fermentação;
- Tratamento de esgoto tanto provenientes de efluentes residenciais como industriais.

Figura 1 – Representação de adsorvato sobre o poro do adsorvente.



Dois fenômenos podem estar envolvidos na adsorção dependendo da natureza das interações entre os materiais: a adsorção física ou físiissorção e a adsorção química ou quimissorção. A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas, características das ligações de van der Waals. Tal adsorção tende a ser reversível, pouco específica, rápida, favorecida a baixas temperaturas e ditada pelo fenômeno de difusão onde a adsorção pode ser posta em múltiplas camadas de moléculas adsorvidas com energia de adsorção compreendida entre 10 e 50 kJ.mol<sup>-1</sup> (Somasundaran, 2006).

Já a adsorção química ocorre quando existe um compartilhamento de elétrons entre compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente resultando em uma modificação entre a distribuição das cargas eletrônicas da molécula adsorvida. A energia entre estas ligações é maior em comparação à adsorção física, superior a 50 kJ.mol<sup>-1</sup>. Conseqüentemente, é um processo mais lento, sendo um fenômeno bastante específico entre o adsorvato e adsorvente que requer uma forte energia de ativação maior, ocorrendo mais comumente em temperaturas elevadas, tendendo a formar monocamadas sobre a superfície do adsorvente (Somasundaran, 2006). Este processo ocorre até atingir o equilíbrio dinâmico entre o soluto na fase gasosa/líquida com o adsorvido na superfície do adsorvente.

### 3.2.1 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Para adsorção contínua, o emprego de uma coluna com leito fixo preenchida com adsorvente torna-se necessário, onde a saturação do adsorvente é progressiva, com uma alimentação de vazão contínua que atravessa o leito, com uma concentração inicial do adsorvato denominado como  $C_0$  e uma concentração de saída do adsorvato menor ou igual à alimentação denominada como  $C_t$ , representada conforme a Figura 2:

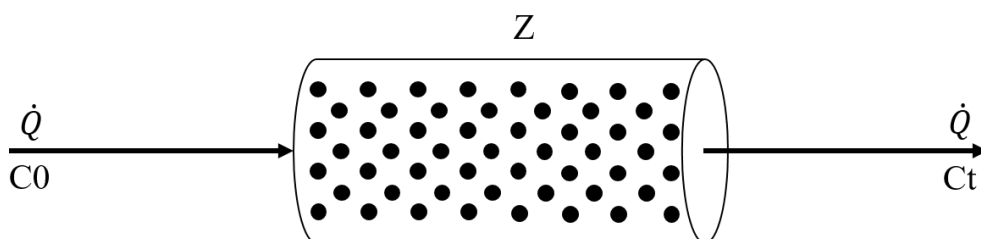


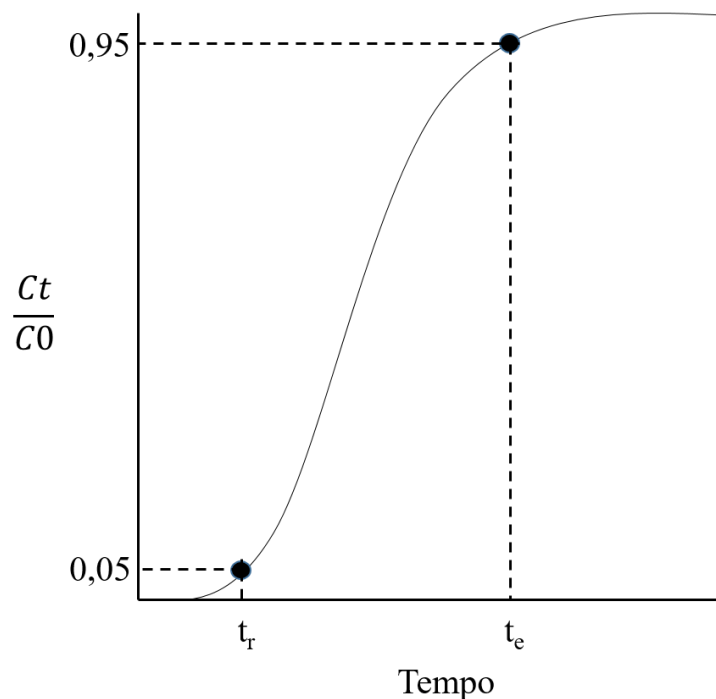
Figura 2 – Estrutura de leito fixo adsorção.

Para o caso do leito fixo o fenômeno de transferência de massa é descrito por um processo transiente influenciado pela resistência do leito, onde as concentrações do soluto na fase fluida e na fase sólida variam em função do tempo e posição no leito.

Assim que o fluido começa a escoar através do leito, a sua concentração é reduzida à medida que atravessa o adsorvente, gerando uma curva característica denominada curva de ruptura, demonstrada conforme a Figura 3. Esta curva é esboçada em forma de um gráfico da concentração do adsorvato na saída sobre a concentração do adsorvato na entrada versus o tempo de adsorção, ou seja  $C_t/C_0$  versus  $t$ . Tal curva permite obter-se os seguintes dados:

- Ponto de ruptura  $t_r$ , que obtém-se quando o valor de  $C_t/C_0$  atinge 0,05 indicando o início da saturação do leito.
- Ponto de exaustão  $t_e$ , que obtém-se quando o valor de  $C_t/C_0$  atinge 0,95 indicando a saturação do leito.

Figura 3 – Curva de ruptura para adsorção em leito fixo.



Fonte: Autor.

Para a curva, a melhor eficácia do processo corresponde ao maior tempo de ruptura seguindo por uma ascensão próxima a uma linha vertical até a saturação do leito, quando a concentração inicial é igual à final, indicando a saturação do leito. O aumento dos fenômenos de difusão interna relativos a transferências externas causa um aumento na inclinação. Por sua



vez, o aumento tanto da resistência à transferência por difusão quanto à dispersão axial provoca uma redução na inclinação da curva (Geankopolis, 1993).

Com os valores de  $t_r$  e  $t_e$  algumas informações valiosas podem ser extraídas sobre o fenômeno observado. Uma dessas informações é a zona de transferência de massa, que quanto menor o valor encontrado melhor a adsorção. A Equação (1) demonstra a zona de transferência de massa.

$$Z_{tm} = Z \left(1 - \frac{t_r}{t_e}\right) \quad (1)$$

Onde  $Z$  é o comprimento do leito (cm),  $t_r$  o ponto de ruptura (min),  $t_e$  o ponto de exaustão (min) e  $Z_{tm}$  a zona de transferência de massa (cm).

Outras importantes informações sobre a adsorção obtidas através da curva de ruptura são a capacidade de adsorção no equilíbrio ou capacidade estequiométrica da coluna, que informa a quantidade de massa adsorvida pela massa do adsorvente ao atingir o equilíbrio; a capacidade total da coluna que informa quanta massa de adsorvente que ficou retida sobre a massa total de adsorvente e o percentual de remoção até a ruptura, que informa a quantidade de adsorvato retido até atingir o ponto de ruptura. A capacidade estequiométrica da coluna, a capacidade total da coluna e o percentual de remoção até a ruptura estão respectivamente representadas pelas Equações 2, 3 e 4:

$$q_{eq} = \frac{C_0 \dot{Q} A}{m_s} \quad (2)$$

$$q_{total} = \frac{C_0 \dot{Q} A}{1000} \quad (3)$$

$$\% \text{ remove of Ni} = \frac{A_r}{t_r} 100 \quad (4)$$

Onde  $\dot{Q}$  é a vazão volumétrica de alimentação ( $\text{mL min}^{-1}$ ),  $m_s$  é a massa de adsorvente na coluna (g),  $C_0$  é a concentração do adsorvato na alimentação ( $\text{mL L}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  é a capacidade estequiométrica da coluna ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{total}$  é a capacidade da coluna (mg),  $A$  é a área acima da curva na curva de ruptura (min) e  $A_r$  é a área acima da curva de ruptura até o ponto  $t_r$  (min). Tanto  $A$  quanto  $A_r$  podem ser obtidos através da equação (5) e (6) respectivamente, onde  $t_{total}$  é

o tempo total até o termino da adsorção (min) e  $C_t$  é a concentração de saída de Ni (II) ( $\text{mg L}^{-1}$ ):

$$A = \int_0^{t_{\text{total}}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (5)$$

$$A_r = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (6)$$

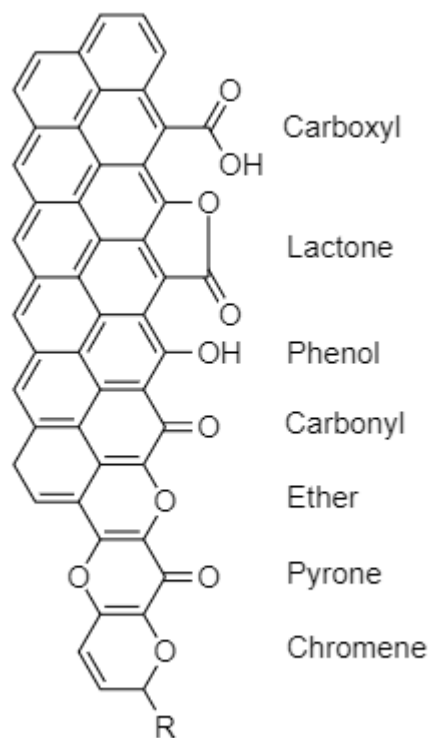
### 3.2.2 CARVÃO ATIVADO

Dentre os diversos adsorventes presentes na natureza, apenas 4 tipos de adsorventes se destacam no uso industrial: carvão ativado, zeólita, alumina ativada e sílica gel. Esse destaque é devido às qualidades presente nesses materiais tais como: elevada área superficial, poros acessíveis, capacidade de regeneração e reaproveitamento, resistência mecânica e capacidade de adsorver diversos tipos de contaminantes (Yang, 2003).

O carvão ativado, considerado um dos adsorventes mais antigos e consolidados em uso é amplamente empregado nos diversos seguimentos tecnológicos: no campo da medicina, para o tratamento de envenenamentos e overdose, nos segmentos de tratamento de efluentes gasosos nocivos e efluentes líquidos como óleos, hidrocarbonetos, metais em solução, tintas e fármacos. No caso do tratamento da água, é utilizado na remoção de efluente tais como íons metálicos que são não biodegradáveis e corantes em solução. Sua área específica interna apresenta uma faixa compreendida entre 500 e 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  e uma grande variedade de grupos funcionais em sua superfície, tornando-os ideais para adsorção (Guilarduci et al., 2006). Sua estrutura é composta basicamente em carbono onde suas bordas e vértices são capazes de acomodar vários elementos tais como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Sua estrutura superficial apresenta uma formação heterogênea devido a duas principais características: sua estrutura geométrica composta por rachaduras sobre a superfície do carvão com diferentes tamanhos de poros, sendo eles majoritariamente composto por mesoporos e microporos: e sua composição química nos grupos funcionais que se ligam à extremidade da base do carbono, em especial o elemento oxigênio (Dabrowski et al., 2005). Essas ligações com o oxigênio ocorrem devido ao átomos de carbonos insaturados em alta concentração serem adsorvidos tanto fisicamente quanto quimicamente.

Segundo (Schneider et al., 2008), essa presença de oxigênio na superfície do carvão gera radicais ácidos e básicos, onde o caráter ácido está associado à grande quantidade de oxigênio e à propriedade de troca de aniões, enquanto que as superfícies com baixa quantidade de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuarem trocas de cátions. A Figura 4 mostra os possíveis grupos funcionais sobre a superfície do carvão ativado:

Figura 4 – Grupo funcionais encontrados na superfície dos carvões.



Fonte: Schneider et al., (2008).

### 3.2.2.1 PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO

O processo de transferência de massa do adsorbato em uma partícula adsorvente, geralmente consiste em 3 etapas em sequência. São elas transferência de massa externa, a qual depende das condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido no leito do adsorvente; a difusão intrapartícula, a qual pode ocorrer por difusão no poro ou difusão na superfície; e adsorção sobre a superfície interna intraparticular, característica em carvão ativado através de diferentes tipos de mecanismos tais como adsorção física, adsorção química, permuta iônica, complexação e precipitação química (Coulson, Richardson e Sinnott, 1985; Ruthven, 1984).

Segundo Dubinin, (1979) que classificou as estruturas porosas conforme os tamanhos de poros no adsorvente, os tamanhos de poros podem ser catalogados em três faixas de diâmetro: microporo, mesoporo e macroporo. Os microporos apresentam um tamanho de diâmetro de poro menor que de 2 nm. Os mesoporos apresentam um tamanho de poro com diâmetro compreendido entre as faixas de 2 a 50 nm. Já os macroporos apresentam o maior diâmetro de poro superando os 50 nm. No caso do carvão ativado comercial, os tamanhos de poros são majoritariamente compostos de microporos enquanto seus meso e macro poros constituem as vias de passagem dos microporos. A Tabela 1 demonstra a classificação dos poros segundo Dubinin, (1979).

Tabela 1 – Classificação dos poros de adsorção.

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume poroso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Superfície específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Microporos	<2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mesoporos	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macroporos	>50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

Fonte: Dubinin, (1979).

Para cada faixa um papel particular no fenômeno de adsorção sobre o carvão ativado é realizado sendo assim dividido em 3 etapas: macro transporte, que consiste pelo movimento do material através do sistema de macroporo do carvão; o micro transporte, que consiste no movimento do material através do sistema de mesoporos e microporo do carvão; e por último a sorção, onde finalmente ocorre o aprisionamento físico do material sobre sua superfície do carvão nos mesoporos e microporos.

Já a propriedade denominada superfície específica é definida pela área superficial total por unidade de massa de adsorvente acessível às moléculas, ou seja, uma relação  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Para encontrar este valor o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) é utilizado. Este modelo baseia-se na teoria de que cada molécula na primeira camada é considerada como um sítio de adsorção para a camada subsequente e as moléculas da segunda camada e das camadas subsequentes, que estão mais em contato com moléculas do adsorvato do que com o adsorvente, são consideradas como líquido saturado. O modelo de B.E.T. e sua área específica pode ser escrita respectivamente conforme as Equação 7 e 8:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C' \cdot \left(\frac{p'}{p'_0}\right)}{\left(1 - \frac{p'}{p'_0}\right) \cdot \left(1 + (C' - 1) \cdot \frac{p'}{p'_0}\right)} \quad (7)$$

$$S_{B.E.T.} = \frac{K_{AV} \cdot A_{gás} \cdot V_m}{V_{mol} \cdot m_{sólido}} \quad (8)$$

Onde  $p'$  é a pressão de equilíbrio de adsorção (Pa),  $p'_0$  é a pressão de vapor do adsorbato a temperatura da adsorção (Pa),  $V$  é o volume de gás adsorvido ( $m^3$ ),  $V_m$  é o volume de gás necessário para formar uma monocamada completa sobre a superfície ( $m^3$ ),  $C'$  é a constante de adsorção do gás utilizado,  $K_{AV}$  é o número de Avogadro,  $V_{mol}$  é o número molar do gás ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ ),  $m_{sólido}$  massa da amostra de sólido (Kg) é a área coberta por moléculas de gás ( $16,2 A^2$  para o  $N_2$ ).

Experimentalmente, o equipamento determina o volume de gás adsorvido sobre uma amostra do adsorvente, obtendo a área específica. O gás é o nitrogênio a temperatura de 77 K e o ensaio utiliza adições de pressão em valores diferentes quando a pressão se encontra no equilíbrio sendo apresentados na forma de isotermas de adsorção.

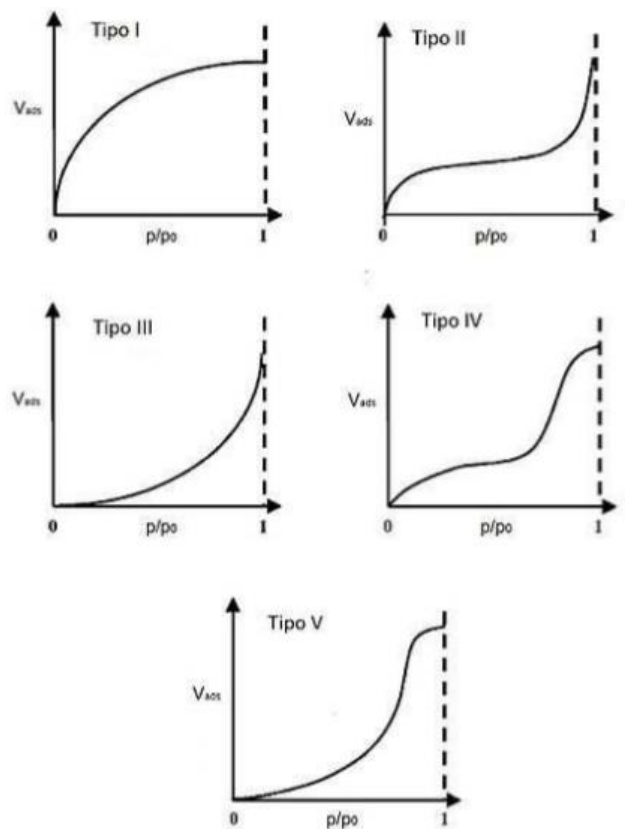
A isoterma de adsorção apresenta o papel fundamental para o modo de adsorção da solução no adsorvente, que consiste na relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio de gás a temperatura constante. É formada, então, uma curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção.

Segundo a classificação da I.U.P.A.C., a adsorção de gases em sólidos pode ocorrer de 5 formas diferentes de isotermas, sendo válidas as isotermas para adsorção em soluções aquosas, representadas na Figura 5:

- Isoterma do Tipo I é característica de materiais microporosos e segue a pseudo-isoterma de Langmuir que relaciona a adsorção de uma única ou poucas camadas sobre a superfície sólida, sendo típica para carvão ativado.
- Isoterma do Tipo II é característica de materiais não porosos onde o primeiro segmento da curva, representa a formação de monocamada adsorvida à superfície onde a inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da completa formação da primeira camada, enquanto o segundo segmento representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície sólida.

- Isoterma do Tipo III é característica de materiais macroporosos e acontece quando a interação adsorvente-adsorvato é mais fraca que a interação adsorvato-adsorvato com ocorrência de multicamadas.
- Isoterma do Tipo IV característica de materiais do intervalo de mesoporo a macroporo, onde acontece a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma.
- Isoterma do Tipo V característica de materiais microporosos formando multicamadas desde baixas concentrações.

Figura 5 – Isotermas de adsorção física de gases.



Fonte: Do et al., (1998).

### 3.2.2.2 DESSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Como uma possibilidade para redução de gastos no processo para a viabilidade econômica, assim como redução na produção de resíduos sólidos no tratamento de efluentes industriais, a regeneração do adsorvente torna-se uma necessidade essencial no processo de adsorção pois possibilita o reuso do adsorvente, a recuperação do adsorbato e o aumento da

sustentabilidade do processo. A regeneração pode ser conduzida através de mudanças nas condições do meio, sendo as técnicas divididas em 2 tipos de processos (Camporro et al., 1994):

- Destrutivo, através da regeneração térmica ou biológica;
- Não destrutivo, através do emprego de gases, diluentes ou regeneração química.

A regeneração térmica consiste na variação da disponibilidade de energia do sistema, necessária para a evacuação das moléculas adsorvidas do meio através da alteração da temperatura do sistema, que depende das interações entre o adsorvato e adsorvente. Já a regeneração química baseia-se na adição de um agente químico capaz de promover alterações no pH como ácidos e bases, causando um deslocamento no equilíbrio do adsorvente gerando uma migração dos íons dos adsorventes para a solução; alguns destes agentes são o HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH e o KOH (Ferro-Garcia et al., 1993). Tal fenômeno apresenta maior facilidade de ocorrência na fisiossorção em comparação à quimiossorção devido à menor energias entre as ligações entre adsorvente e adsorvato (Somasundaran, 2006).

Segundo Alvarez et al., (2004) o uso da técnica de dessorção por reagente químico para o carvão ativado se destaca quando a adsorção acontece em fase líquida, pois tem como principal vantagem a recuperação das substâncias do resíduo líquido, simples implementação de processo e baixa perda de massa do carvão ativado.

### 3.3 TÉCNICAS DE INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS NA ADSORÇÃO

Diversas técnicas para a intensificação da adsorção podem ser implementadas a fim de melhorar a capacidade adsortiva do adsorvente. Essas técnicas podem ser aplicadas tanto sobre o adsorvente pré-adsorção, quanto durante o processo de adsorção e estão apresentas no Quadro 2. Conforme mostrado no quadro, são comumente usadas as técnicas de ultrassom, micro-ondas, agentes químicos e CO<sub>2</sub> supercrítico para modificar o adsorvente melhorando suas propriedades e aumentando sua capacidade adsortiva. Já as técnicas de ultrassom (em batelada), alteração no pH do meio e variação na temperatura são usadas como modificações no processo de adsorção. Ressalta-se que o uso de fluido supercrítico é reportado na literatura majoritariamente no pré-tratamento do adsorvente e não como condição de processo.

Quadro 3 – Técnicas para a melhoria da adsorção.

Técnicas	Vantagens	Desvantagens	Autores
Ultrassom (pré-tratamento)	Desenvolvimento do poro sem o uso de reagentes	Longos períodos para o tratamento do adsorvente	Low, Tan e Chin, 2018
Ultrassom (durante o processo)	Desenvolvimento do poro sem o uso de reagentes	Se limita a adsorção em batelada	Yu, Fan e Li, 2019
Micro-ondas (pré-tratamento)	Não gera efluentes secundários	Difícil aplicação em escala industrial	Sivarajasekar et al., 2017
Agentes químicos (pré-tratamento)	Aumento da afinidade entre adsorvato e adsorvente	Geração de efluentes químicos	Maciá-Agulló et al., 2004
pH do meio (durante o processo)	Favorecimento da adsorção	Efluente sofre mudança no pH de solução e pode causar precipitação no efluente	Kumar et al., 2005
CO <sub>2</sub> supercrítico (pré-tratamento)	Alto desenvolvimento de poro	Degradação sobre a superfície do adsorvente	Li et al., 2019
Temperatura (durante o processo)	Fácil aplicação, não gera efluentes secundários	Depende das características entre o adsorvato e o adsorvente, adsorvato pode sofrer degradação	Sellaoui et al., 2019

Fonte: Autor.

A técnica de ultrassom consiste do uso de onda mecânica capaz de gerar uma variação de pressão ou densidade sendo capaz de gerar bolhas de cavitação que promovem reações químicas dentro do sistema (Breitbach, Bathen e Schmidt-Traub, 2003). Tal fenômeno permite a modificação da superfície de materiais orgânicos por meio de condições termodinâmicas intensas que operam em nível molecular, criando novos sítios de adsorção, gerando novas camadas e aumentando a porosidade, o que aumenta, conseqüentemente, a capacidade do adsorvente (Dotto et al., 2015b, 2015c; Franco et al., 2017).

Franco et al., (2017) investigou o uso de ultrassom em casca de arroz como adsorvente para remover o azul de metileno do meio aquoso. Dotto et al., (2015c) realizaram a adsorção de cobalto na quitina de superfície modificada usando o método de ultrassom. Li et al., (2019) comparou o efeito na adsorção de índio em quitina sem modificação do adsorvente, com modificação por ultrassom e a modificação por CO<sub>2</sub> supercrítico sobre a quitina atingindo maior remoção do poluente com o emprego do ultrassom. Yu, Fan e Li, (2019) investigou e comparou o efeito do ultrassom durante o processo em batelada na adsorção do polifenol em resina com



diferentes intensidades do ultrassom, atingindo a maior capacidade de adsorção para maiores intensidades.

A técnica de micro-ondas consiste no aquecimento com uso de propriedades elétricas e magnéticas por vibração molecular, resultando em um aumento de temperatura uniforme sobre os poros do adsorvente. Ghasemi et al., (2015) investigou o uso do micro-ondas sobre carvão ativado proveniente de origem vegetal para adsorver níquel (II).

Além desta técnicas, há o tratamento químico com uso de agentes ativantes, que no geral são compostos capazes de alterar a afinidade iônica entre os poros do adsorvente e o adsorvato através de reações localizadas em volta de toda a superfície do material. Os principais ativantes são: KOH,  $K_2CO_3$ , NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $AlCl_3$  e  $ZnCl_2$ . Macia-Agullo et al., (2004) investigou o efeito sobre a matéria orgânica com as bases NaOH e KOH e fez um comparativo com a ativação por  $CO_2$ , encontrando melhores resultados e menor danificação a superfície através do tratamento básico.

Quanto a técnica de alteração do pH do meio, seu princípio de funcionamento é o mesmo utilizado na dessorção usando a regeneração química, porém neste caso o deslocamento do equilíbrio utilizando o pH é usado para mover os íons presentes na solução para o adsorvente. Ocorrendo a precipitação no caso de íons metálicos quanto atingido um pH específico em solução.

O uso de extração por  $CO_2$  supercrítico consiste em um processo de ativação do adsorvente, submetendo o carvão ativado a gasificação por  $CO_2$  cujo as condições supercríticas proporcionam uma elevada solubilidade e difusividade facilitando a penetração das moléculas de  $CO_2$  sobre os poros do adsorvente proporcionam um aumento na capacidade adsorvativa através do desenvolvimento dos poros e exposição dos poros do carvão. Gathitu, Chen e McClure (2009) investigou a interação do  $CO_2$  supercrítico sobre o carvão, constatando mudanças drásticas nos seus micro e mesoporos aumentando o volume absoluto do material.

### 3.3.1 EFEITOS DA ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

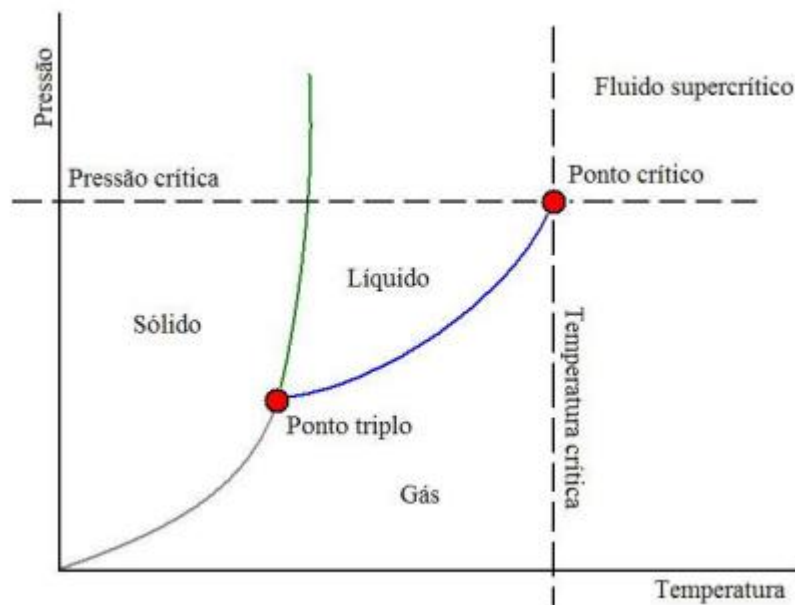
Quanto ao emprego da temperatura a investigação do seu efeito nos processos adsorvativos relatados na literatura é predominante em faixas amenas, não sendo comum investigar próximo ao ponto crítico da solução. Segundo Li et al., (2019) o aumento de temperatura pode provocar mudanças na superfície do adsorvente, resultando na ativação de novos sítios ativos o que aumenta a capacidade de adsorção. Outro fator que a temperatura influencia positivamente na adsorção é o aumento na velocidade da adsorção de íons metálicos no carvão ativado; segundo

Kumar et al., (2005) e Gupta e Rastogi, (2008) a temperatura consegue diminuir a espessura da camada limite do adsorvente, reduzindo assim a resistência à transferência de massa. Já Vasu, (2008) traz a hipótese que a temperatura causa uma dissolução progressiva dos íons adsorventes à medida que a temperatura da solução aumenta, o que contribui com a melhoria da adsorção.

Quanto a alta pressão, muito pouco foi investigado do seu efeito na adsorção para soluções na fase líquida, segundo Miyahara et al., (1995) que investigou o efeito isolado de altas pressões na adsorção de nitrobenzeno, etilbenzeno e fenilalanina. Constatou-se que o aumento da pressão gera dois fenômenos que atuam simultaneamente sobre a adsorção, são eles a compressão do líquido causando um aumento na capacidade de adsorção do adsorvato sobre o adsorvente e o efeito do aumento de solubilidade dos íons sobre a solução, o que resultaria na diminuição da adsorção sobre o adsorvente.

Apresentando uma série de mudanças nas propriedades da água a medida que a temperatura e pressão se aproxima do ponto supercrítico, situado a 374 °C e 22,1 MPa conforme indicado no diagrama de fases na Figura 6. Sendo suas principais características: realizar efusão através de sólidos com um gás, dissolver matérias como um líquido e causar alterações na densidade, coeficiente de difusividade, viscosidade, calor específico e entalpia específica em relação ao estado de líquido (Hu et al., 2020; Fois, Sprik e Parrinello, 1994).

Figura 6: Diagrama de fase para uma substância pura.



Fonte: Barreto, (2010).

### 3.4 MODELOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A compreensão da dinâmica de adsorção em leito fixo é de suma importância; porém devido aos diversos fenômenos envolvidos ocorrendo simultaneamente no leito, como a transferência de massa além das mudanças nas concentrações das fases sólidas e líquidas variando ao longo do leito fixo e o tempo de processo, torna-se bastante complexo. Para isso aplicam-se os modelos matemáticos nos processos de separação por coluna de adsorção, pois permitem minimizar os desvios de operação e podem ser validados através de dados experimentais em escala laboratorial.

Para a maioria desses modelos utiliza-se para representar a dinâmica de adsorção em leito fixo somente a etapa limitante na transferência de massa, facilitando a resolução do modelo e diminuindo a complexidade na equação, tornando a solução analítica. Isso limita na sua aplicação sendo recomendado apenas na descrição de sistemas com monocomponente (Calero et al., 2009; Hamdaoui, 2009; Canteli, 2013). Alguns desses modelos são: Bed Depth-Service Time (BDST), Thomas, Yoon-Nelson, Dose-Response e Parallel Sigmoidal. Na literatura, estes modelos são amplamente utilizados em uma grande variedade de sistemas de adsorção (Dorado et al., 2014; Sivarajaseker et al., 2017) e geralmente, conseguem representar bem a dinâmica do processo de adsorção com comparação de ajuste entre eles. Entretanto, verifica-se que uma abordagem com critérios estatísticos não é usual.

#### 3.4.1 MODELO DE BED DEPTH-SERVICE TIME

O modelo de Bed Depth-Service Time (BDST) correlaciona a profundidade da coluna em função do tempo de operação, capaz de informar a capacidade máxima volumétrica de adsorção; assumindo que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente, sendo proveniente do modelo de Adams e Bohart, (1920), largamente utilizado no processo de adsorção em leito fixo (Bohart e Adams, 1920).

Esse modelo considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presentes na superfície do adsorvente. O modelo de BDST está representado pela Equação 10.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K \cdot N_0 \cdot Z}{U_0} - \frac{K \cdot C_0 \cdot t}{1000}\right)} \quad (10)$$

### 3.4.2 MODELO DE THOMAS

Um dos modelos mais utilizados para adsorção em leito fixo, seu uso permite determinar a capacidade máxima de adsorção e a constante de equilíbrio na curva de ruptura levando em consideração as seguintes aproximações: as temperaturas e pressões do sistema durante o processo são constantes, a dispersão axial e radial assim como a difusão intra-particular e a resistência externa à transferência de massa são desprezíveis na coluna, a adsorção é descrita pela equação de Langmuir no equilíbrio, as propriedades físicas do adsorvato e adsorvente permanecem constantes (Thomas, 1944) representado pela Equação 11.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K \cdot q_{eq} \cdot m_s}{Q} - \frac{K \cdot C_0 \cdot t}{1000}\right)} \quad (11)$$

### 3.4.3 MODELO DE YOON-NELSON

O modelo de Yoon-Nelson foi desenvolvido com a finalidade de descrever as curvas de rupturas para os adsorvatos no estado gasoso ou líquido em carvão ativado (Aksu e Gonen, 2004). O modelo pressupõe que a taxa de redução da probabilidade de adsorção da molécula adsorvente seja proporcional à probabilidade de adsorção do adsorvente e à concentração de adsorvente no momento da ruptura (Yoon e Nelson, 1984). Sua utilização permite determinar o tempo requerido para o adsorvente em leito atingir a saturação de 50% sem a necessidade de dados específicos do sistema como características do adsorvato/adsorvente assim como as propriedades físicas do leito de adsorção (Aksu e Gonen, 2004). A Equação 12 apresenta o modelos de Yoon-Nelson.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\tau \cdot K_{yn} - K_{yn} \cdot t)} \quad (12)$$

### 3.4.4 MODELO DE DOSE-RESPONSE

É um modelo empírico baseado em um problema matemático e não em uma fundação mecânica e foi inicialmente desenvolvido para estudos farmacológicos e é usado com sucesso para descrever a adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo (Yan, Viraraghavan e Chen,

2000). Seu emprego na adsorção é capaz de minimizar o erros de predição encontrado pelo modelo de Thomas, em especial em processos de adsorção com períodos de processos muito longos ou muito curtos (Yan, Viraraghavan e Chen, 2000). A equação do modelo pode ser representada pela Equação 13:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^k} \quad (13)$$

### 3.4.5 MODELO DE PARALLEL SIGMOIDAL

Derivada da equação dose-response, ela divide a curva de ruptura em duas partes pois, segundo Blagojev et al., (2019), parte da teoria que a adsorção é controlada por dois mecanismos de adsorção diferentes para sintetização da curva de ruptura, representada pela Equação 14.

$$\frac{C_t}{C_0} = p \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{k_1}} \right) + (1 - p) \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{k_2}} \right) \quad (14)$$

Onde K é a constante de adsorção ( $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), t é o tempo de processo (min),  $N_0$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $U_0$  é a velocidade de escoamento linear ( $\text{cm min}^{-1}$ ),  $K_{yn}$  é a constante de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $\tau$  é o tempo para a concentração de saída de Ni (II) atingir 50% da alimentação na curva de ruptura ( $\text{min}^{-1}$ ), p indica a partição da equação de todo o processo,  $\tau_1$  e  $\tau_2$  (min) refere-se ao tempo requerido para atingir o p e 1-p de cada partição e k,  $k_1$ , e  $k_2$  são constantes adimensionais.

Araneda et al., (2011) comparou os modelos matemáticos para coluna de leito fixo de Dose-response, Thomas e Wang no processo de adsorção dos íons cobre (II) obtendo os melhores resultados para o modelo de Dose-response. Blagojev et al., (2019) utilizou com sucesso a o modelo Parallel Sigmoidal na adsorção de íons de cobre, obtendo valores melhores em comparação aos modelos usuais da literatura.

### 3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Na revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, procurou-se dar um enfoque referente ao estado da arte a respeito da adsorção em leito fixo e suas diferentes técnicas de melhoria nos resultados da adsorção, ficando em evidencia a ausência na literatura da investigação de condições pressurizadas em altas temperaturas, o qual é o enfoque do presente trabalho.

O emprego dessas técnicas na adsorção apresentou uma significativa melhoria no processo, mostrando ser uma alternativa possível como método de intensificação de adsorção. Ao investigar o estado da arte a maioria das técnicas de melhoria da adsorção é realizada através de pré-tratamentos. Em relação às melhorias de adsorção durante o processo, predominam na literatura as técnicas envolvendo a alteração do pH na solução (Kumar et al., 2005) e alguns estudos da alteração da temperatura em pequenas faixas (Sellaoui et al., 2019) no processo de adsorção. Muito pouco tem sido explorado quanto ao emprego de elevadas temperaturas e pressões durante o processo de adsorção.

Pode ser verificado também que alguns modelos empíricos foram usados com sucesso na representação do comportamento de curvas de ruptura de vários sistemas de adsorção. Entretanto, cabe ressaltar que tais modelos não foram aplicados em processos adsorptivos em condições pressurizadas e em altas temperaturas.

Os estudos das melhorias na técnica de adsorção como o emprego de condições supercríticas na ativação do adsorvente usando CO<sub>2</sub>, o efeito da temperatura em faixas mais brandas de temperatura e os poucos trabalhos quanto ao emprego de condições subcríticas e uso de altas pressões no processo de adsorção líquida despertaram interesse e motivação para realizar a presente investigação da viabilidade técnica da adsorção em alta temperatura e pressão. Similarmente, a inexistência de uma investigação sobre os modelos de curva de ruptura aplicados em processos sujeitos a condições pressurizadas também motivou esta investigação.

## 4 RESULTADOS

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na forma de dois artigos, conforme detalhados abaixo.

ARTIGO 1: Intensification of Ni(II) adsorption in a fixed bed column through subcritical conditions Gabriel D. Reske, Bruno C. da Rosa, Luiz J. Visioli, Guilherme L. Dotto, Fernanda De Castilhos. Publicado pela revista *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, de qualis A1 na área de Engenharias II.

ARTIGO 2: Statistical evaluation of mathematical models to predict breakthrough curves of Ni<sup>2+</sup> adsorption in fixed bed column at subcritical conditions Gabriel D. Reske, Luiz J. Visioli, Guilherme L. Dotto, Fernanda De Castilhos. Será submetido à *Chemical Engineering Research & Design*, de qualis A1 na área de Engenharias II.

#### 4.1 ARTIGO 1 INTENSIFICATION OF Ni(II) ADSORPTION IN A FIXED BED COLUMN THROUGH SUBCRITICAL CONDITIONS.

Gabriel D. Reske, Bruno C. da Rosa, Luiz J. Visioli, Guilherme L. Dotto, Fernanda De Castilhos\*

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, Santa Maria, RS, Brazil.

##### **Abstract**

Adsorption for environmental applications is normally studied in gas and liquid phases. For the first time in the literature, Ni(II) was adsorbed from a subcritical water stream in a fixed column using activated carbon as an adsorbent. Several breakthrough curves were constructed at different conditions of pressure (from 5 to 25 MPa) and temperature (from 100 to 200 °C), so that, the effects of these variables on the adsorption operation were evaluated using an experimental design. The results were also compared with an adsorption in normal conditions. The fixed bed performance was largely improved when subcritical conditions were used, mainly at 25 MPa and 200 °C. The values of stoichiometric adsorption capacity ( $Q_{eq}$ ), breakthrough time ( $t_r$ ) and length of mass transfer zone ( $MTZ$ ) were, respectively, 1.54 mg g<sup>-1</sup>, 5 min and 28.31 cm for the operation in normal conditions. Under subcritical conditions,  $Q_{eq}$  was 6.30 mg g<sup>-1</sup>,  $t_r$  was 166 min and the  $MTZ$  decreased around 10 cm. These results show that a fixed bed column containing activated carbon has better performance when adsorption take place using subcritical water instead of water under ambient conditions.

**Keywords:** continuous adsorption; pressure; subcritical water; temperature; non-conventional adsorption.



## 1. Introduction

Pollution of aquatic environments with contaminants such as metal ions is becoming more prevalent worldwide, especially in developing countries due to unplanned industrial areas near to agricultural fields. These ions present a high hazardous to human and animal health due to their non-biodegradable nature [1]. One of these metal ions is nickel (Ni(II)), a heavy metal widely used in industries such as: mining, battery manufacturing, metal processing and smelting [2]. This toxic metal, with cumulative adverse characteristics in high concentration in the human body, may cause severe consequences, such as headache, cardiac damage and cancer [3].

To avoid detrimental effects, several treatments to remove this industrial effluent contaminant have been employed with many degrees of success. The most notable are adsorption [4–8], ion exchange resin [9], foam flotation [10], membrane filtration [11], advanced oxidative processes [12], biological treatment [13], solvent extraction [14], electrochemical treatment [15], (electro) coagulation–flocculation [16] and activated sludge treatment [17]. Among the methods presented above, adsorption is one of the most effective, economical and convenient technologies [2]. Regarding the adsorbent material, activated carbon has often been chosen due to its efficiency in treating aqueous solution containing low concentration of metal ions [14–18]. Due to its high amount of mesopores and micropores and large specific surface area with a well-developed porous structure [23], activated carbon presents high adsorption capacity and high thermal stability [20–22]. Also, to further increase the adsorption capacity of activated carbon, several techniques may be used as a pretreatment for the adsorbent [27]. Some of them are: the employment of chemical agent sodium hydroxide (NaOH) to develop the material pore, enhancing its porosity [28]; and the use of ultrasound, to increase the rate of adsorption capacity [29,30].

In the context of adsorption for environmental applications, a determined adsorbent is put in contact with a liquid or a gas phase containing the adsorbate. Then, the adsorbate is transferred from the fluid to a solid phase. In order to enhance the operation, supercritical and subcritical fluids have been used for assistance in adsorption processes, due to its low viscosity and high mass diffusivity [31,32]. From few works available in the literature, supercritical CO<sub>2</sub> was utilized in an adsorption process as a fluid instead of liquid or gas [33]. As reported in previous studies [34,35], the water adsorption on activated carbons is dependent on temperature and pressure as well in subcritical conditions. However, there are no studies using the solid adsorbent in contact with subcritical water containing the adsorbate.

The objective of this work was to investigate, for the first time in the literature, the Ni(II) adsorption from a subcritical water stream in fixed bed column using activated carbon. The activated carbon was characterized by several techniques to evaluate some possible changes in its structure after the experiments in column adsorption under subcritical conditions. It was intended to evaluate the effects of pressure and temperature on the main factors related with the bed performance, including stoichiometric adsorption capacity ( $Q_{eq}$ ), breakthrough time ( $t_r$ ) and length of mass transfer zone ( $MTZ$ ). The results were compared with adsorption under normal conditions (25 °C and 0.1 MPa).

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Treatment and characterization of activated carbon*

The following reagents were used in the experiments: commercial activated carbon with nominal diameter of 2.36 mm, nickel sulfate (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) (Êxodo), NaOH (Alphatec), with 98% of purity and deionized water.

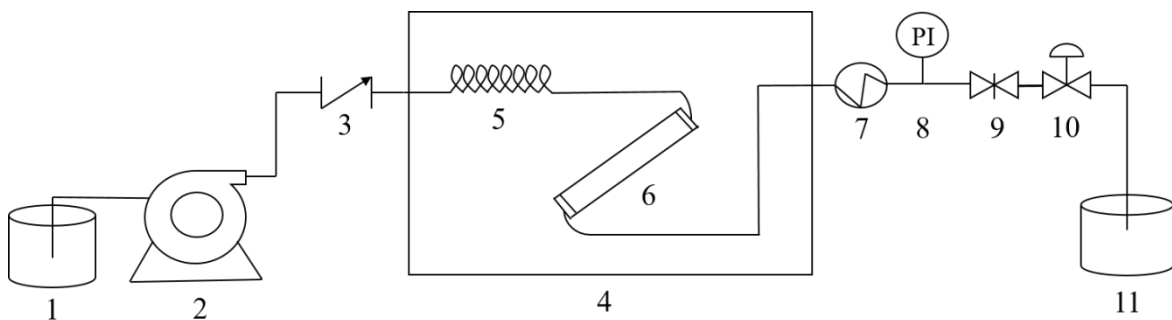
The adsorbent (activated carbon) treatment was carried out as follows: 200 g of commercial activated carbon was inserted in a NaOH solution  $40 \text{ g L}^{-1}$ . This solution was submitted to mechanical stirring for 1 h, followed by ultrasound treatment for 1 h (Hielscher, UP200Ht 26kHz) in order to percolate and develop the activated carbon porous structure. The carbon was then separated from the NaOH solution through vacuum filtration and then washed with deionized water. The adsorbent was dried at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h and sieved for 30 min in order to standardize the particle diameter from 2 to 2.8 mm.

For activated carbon crystallinity analysis, X-ray diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300) was applied, using monochromatic Cu-K $\alpha$  radiation as X-ray source ( $\lambda = 1.541862 \text{ \AA}$ , 30 kW, 10 mA). The measurements were performed in the  $5.00^\circ$ – $99.98^\circ$  range, at  $3.6 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$  scanning rate. The specific surface area measurement ( $S_{BET}$ ) was calculated based on the Brunauer Emmett Teller (BET) method, through a volumetric method using  $\text{N}_2$  as adsorbate at cryogenic temperature (Micrometrics, ASAP 2020). Fourier transform infrared spectroscopy method (FT-IR) (Shimadzu, IR Prestige 2) was also performed to check the functional groups of activated carbon in the wavenumber range from  $500$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . The activated carbon was submitted to characterization prior and after the adsorption experiments to evaluate any change in its structure.

## 2.2. Ni(II) adsorption from subcritical water

The experimental apparatus used for Ni(II) adsorption from subcritical water is represented in Figure 1. This apparatus was adapted from a previous work [36]. A Ni(II) solution of  $50 \text{ mg L}^{-1}$  with a pH of 5.8 [37] was pumped with a high pressure liquid pump (Shimadzu HPLC, LC-20AT) to keep the flow rate of  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . A return check valve (Autoclave Engineers) was used to prevent the return of the solution back to the pump. After

the check valve, the solution reached the pre-heating zone inside a furnace (Magnus), in a tube with 1/16" stainless steel and 5 m length, to reach the desired temperature. Then, solution passed through the fixed bed, made of 3/8" stainless steel tube with 30 cm length, filled with 4.7 g of activated carbon and column porosity of 0.495. After exiting the furnace, the solution passed through cooling process, throughout a stainless steel tube immersed in water at 25 °C. Pressure control was carried out manually, through a pressure indicator (Termopress) and needle valve (Autoclave Engineers) followed by a back pressure valve (Swagelok). Samples were collected at every 15 min to evaluate the Ni(II) concentration in liquid phase after the adsorption process. Thus, a breakthrough curve was built in each experimental condition. The Ni(II) concentration in the solution was quantified by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) model (AT 240FS AA), utilizing flame of acetylene and air.



**Figure 1.** Schematic diagram of the fixed bed with activated carbon used for subcritical adsorption: 1–Ni(II) solution, 2–high pressure liquid pump, 3–return check valve, 4–heating furnace, 5–preheating zone, 6–fixed bed with activated carbon, 7–cooling system, 8–pressure indicator, 9–needle valve, 10–back pressure valve, 11–sample collect.

### 2.3. Mathematical approach

The data concerning subcritical adsorption were obtained from the breakthrough curves, aiming to verify the bed performance under different conditions of pressure and temperature.

The following parameters were calculated [38–40]:

- I) Stoichiometric capacity of the column ( $Q_{eq}$ ): To calculate the stoichiometric capacity of the column ( $Q_{eq}$ , mg g<sup>-1</sup>), Eq. 1 was applied. In Eq. (1),  $m_s$  represents the mass of activated carbon in the bed (g),  $\dot{Q}$  is the volumetric flow rate of the solution (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>),  $t$  is the process time (min),  $C_0$  is the feed Ni(II) concentration in (mg L<sup>-1</sup>),  $C$  is the outlet Ni(II) concentration (mg L<sup>-1</sup>) and  $t_{total}$  is the total flow time (min);
- II) Length of the mass transfer zone ( $MTZ$ , cm):  $MTZ$  was calculated through Eq. (2), where  $z$  is the bed length (cm),  $t_r$  is the breakthrough point (min) at 5% of initial Ni(II) concentration and  $t_e$  is exhaustion point (min) at 95% of initial Ni(II) concentration [41];
- III) total mass of Ni(II) adsorbed in the column ( $q_{total}$ , mg): this parameter was calculated by Eq. (3), where  $A$  (min) is the area above the breakthrough curve;
- IV) Ni(II) removal percentage until  $t_r$  ( $\%Ni(II)$ , %): This value was obtained by Eq. (4).

$$Q_{eq} = \frac{C_0 \dot{Q}}{m_s} \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

$$MTZ = z \left(1 - \frac{t_r}{t_e}\right) \quad (2)$$

$$q_{total} = \frac{C_0 \dot{Q} A}{1000} \quad (3)$$

$$\%Ni(II) = \frac{100}{t_r} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (4)$$

#### 2.4. Statistical methods

The effects of temperature ( $T$ ) and pressure ( $P$ ) on the Ni(II) adsorption at subcritical conditions were analyzed by a central composite design (CCD). CCD was performed in star configuration with four factorial, four axial and three central points, totalizing 11 experiments [38]. The response variable was the stoichiometric capacity of the column ( $Q_{eq}$ ). The temperature ( $T$ ) and pressure ( $P$ ) values and their respective levels are presented in Table 1, with temperature ranging from 100 °C to 200 °C and pressure ranging from 5 MPa to 25 MPa. In order to validate the statistical design, each variable effect was graphically and statistically interpreted using Statistic software (Version 8.0, StatSoft Inc.) [39], utilizing analysis of variance (ANOVA) with 95% confidence level and Pareto charts. The parameters evaluated in the ANOVA were the sum of squares ( $SS$ ), degrees of freedom ( $DF$ ), mean of squares ( $MS$ ) and determination coefficient ( $R^2$ ). The validation of the response surface was carried out with  $F$  (Fisher) test.

For the other responses ( $t_r$ ,  $t_e$ ,  $MTZ$ ,  $q_{total}$  and  $\%Ni(II)$ ) a t-test of student was applied to evaluate the confidence interval between the observed results. The test was done with a two-tailed test with ( $p < 0.05$ ) for 2 degrees of freedom with a distribution  $t$  of 4.303 and calculated with three central points. Using this test, the results obtained under the different subcritical conditions were also compared with the adsorption in normal conditions.

**Table 1.** Variables and levels of the central composite design used to study the subcritical adsorption.

Variable	Level		
	-1	0	1
Temperature (°C)	100	150	200
Pressure (MPa)	5	15	25

## 2.5. Desorption procedure

A desorption experiment was conducted to recover the adsorbent. The activated carbon samples from each experiment design condition were recovered and washed with deionized water to remove any non-adsorbed metal. The adsorbent was dried at 100 °C for 2 h and submitted to a 0.1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> solution at 20 °C, with an agitation for 24 h [42,43]. The post-desorption dry adsorbent was submitted to a sieving and weighting to analyze any particle and mass change. The desorbed specie was quantified with the FAAS.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization of activated carbon

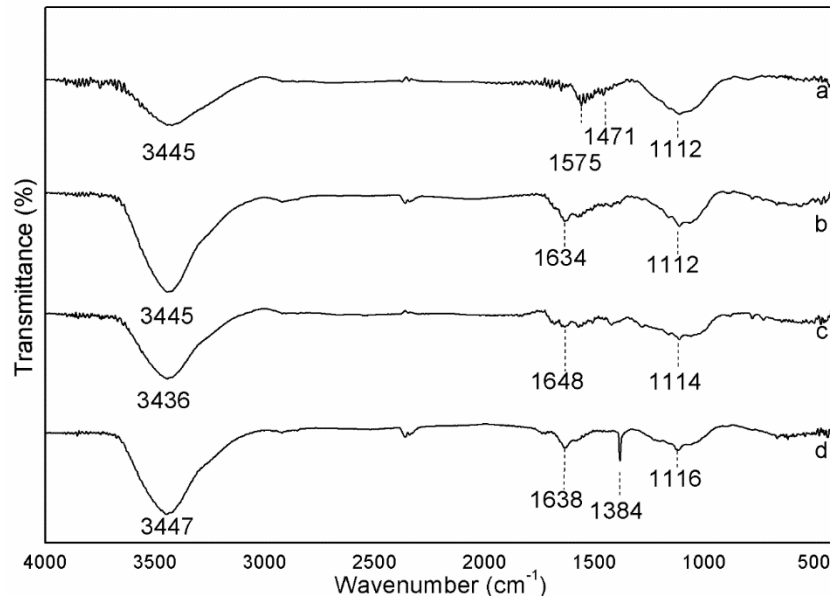
Figure 2 shows FT-IR spectra of (a) activated carbon, (b) activated carbon after NaOH treatment, (c) activated carbon adsorbed with Ni(II) and (d) after Ni(II) desorption. The vibration band at 1112–1116 cm<sup>-1</sup> is related to the epoxy groups of C–C [44]. The bands at range of 1471–1648 cm<sup>-1</sup> can be compared to C=O stretching located at 1650 cm<sup>-1</sup> [45]. The large vibration band at 3436–3447 cm<sup>-1</sup> corresponds to the stretching vibration of O–H bond, derived from water molecules adsorbed between the layers of material or OH groups of the material [46].

Comparing the spectra of the adsorbent before (a) and after the NaOH treatment (b), the activated carbon did not suffer major changes in the functional groups. However, a small change in the bands at 1471–1575 cm<sup>-1</sup> can be related to the treatment with NaOH as reported in a previous study [47].

The comparison between the FT-IR spectra before (b) and after Ni(II) adsorption (c) shows that the vibration bands of epoxy groups, C=O stretching and O–H varied respectively 2, 14 and –9 cm<sup>-1</sup>. These small variations may indicate the presence of some metal binding

affecting the functional groups. In other studies, small changes in the bands after the metal adsorption were attributed to the metal binding [48,49].

At (d)–after Ni(II) desorption, a bound appear at  $1384\text{ cm}^{-1}$ . This bound can be related with C–N and N–CH<sub>3</sub> stretching vibrations, and its appearance may be related with the use of HNO<sub>3</sub> in desorption procedure [50].

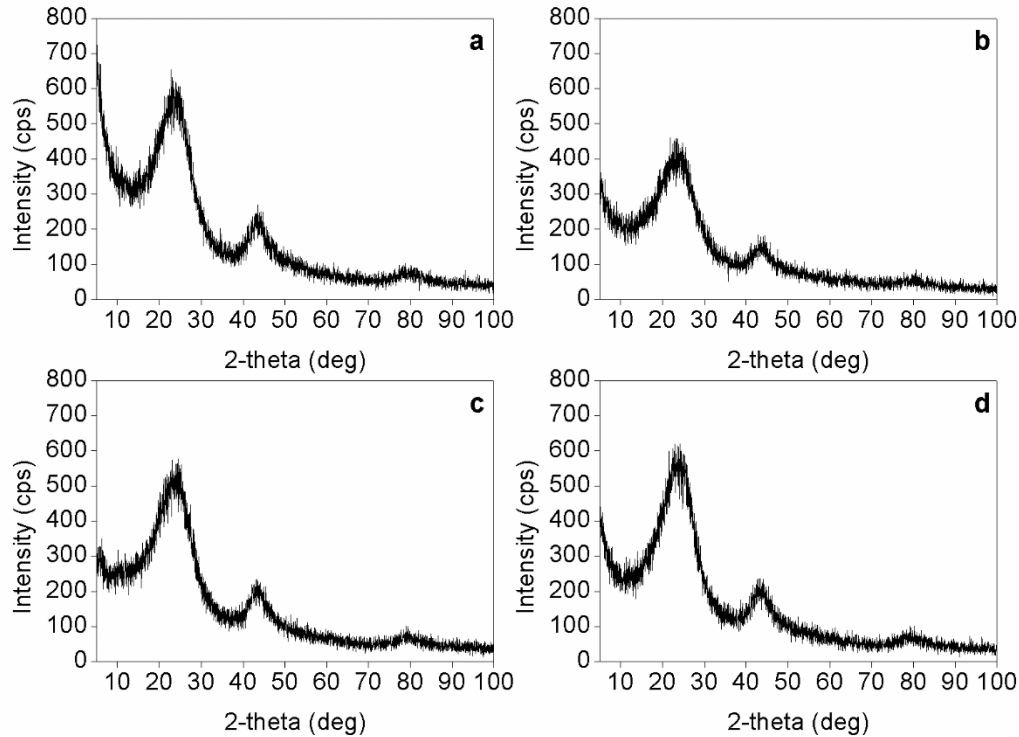


**Figure 2.** FT–IR spectra of activated carbon (a)–before treatment, (b)–after treatment with NaOH, (c)–after Ni(II) adsorption (25 MPa and 200 °C) and (d)–after Ni(II) desorption (25 MPa and 200 °C).

Crystallographic structure analyses of activated carbon are shown in Figure 3. Results show a non–significant change in the structure of the activated carbon at different conditions, i.e. (a) before treatment, (b) after the NaOH treatment, (c) Ni(II) loaded and (d) after desorption. The diffraction profiles show two broad peaks at  $26^\circ$  and  $43^\circ$ . The wide peaks are attributed to the reflection from (0 0 2) plane and the overlapped reflection from (1 0 0) and (1 0 1) planes, respectively. The occurrence of these broad peaks at these  $2\theta$  indicates a growing regularity of crystalline structure and results in better alignment of the layer [51], confirming the presence



of a highly graphitized fraction. This indicates that the activated carbon sample has some graphite structures in its amorphous structure [52].



**Figure 3.** XRD patterns of activated carbon (a)–before treatment, (b)–after treatment with NaOH, (c)–after Ni(II) adsorption (25 MPa and 200 °C) and (d)–after Ni(II) desorption.

Values of pore volume, specific surface area and average pore diameter from  $N_2$  adsorption–desorption isotherms are shown in Table 2. As the results show, an increment in the pore volume as well in the specific surface area occurred due to the NaOH pretreatment [24, 25]. The average pore diameter kept the value relatively stable which is characterized as mesopores [53]. Values of pore volume, specific surface area and average pore diameter showed no significant changes after Ni(II) adsorption at 200°C and 25 MPa. This shows that activated carbon was resistant under subcritical conditions. These results have a major

importance, since they confirm the improvement of the adsorbent treatment, as well as that the hard experimental conditions did not cause any injury to the activated carbon.

**Table 2.** Pore volume, specific surface area and pore diameter of activated carbons.

	Before treatment	After treatment	After adsorption 25 MPa/200 °C
Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.357	0.370	0.367
BET specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	714	736	737
Average Pore diameter (nm)	3.91	3.99	3.87

### 3.2. Subcritical adsorption results

This section aims to present the fixed bed adsorption results obtained at different subcritical conditions. The physical discussions will be presented in section 3.3. The results obtained from the breakthrough curves at different subcritical conditions, and also at normal conditions, are presented in Table 3. According to the results presented in Table 3, analyzing the values obtained from the triplicates, a small difference was observed, indicating a good degree of confidence.

**Table 3.** Results of the fixed bed performance operating at subcritical and normal conditions.

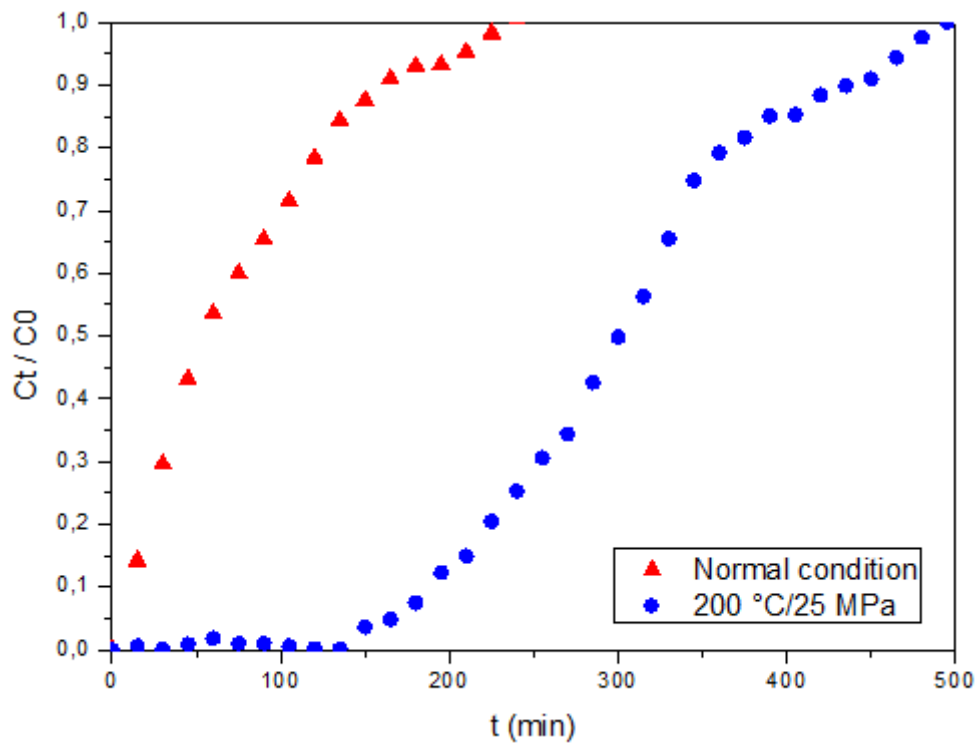
Experiments	Total flow time ( <i>tf</i> ) (min)	Rupture point ( <i>tr</i> ) (min)	Exhaustion point ( <i>te</i> ) (min)	<i>Qeq</i> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>MTZ</i> (cm)	<i>qtotal</i> (mg)	Ni (II) removal until the rupture point (%)
Normal condition	240	5	209	1.54 <sup>a</sup>	28.31 <sup>a</sup>	7.37 <sup>a</sup>	97.50 <sup>a</sup>
100 °C/5 MPa	375	74	344	3.96 <sup>b</sup>	22.76 <sup>b,d</sup>	18.87 <sup>b</sup>	99.10 <sup>b</sup>
100 °C/15 MPa	405	72	379	3.95 <sup>b</sup>	23.49 <sup>b,e</sup>	18.75 <sup>b</sup>	98.15 <sup>a,b</sup>
100 °C/25 MPa	420	59	391	4.14 <sup>c</sup>	24.62 <sup>c</sup>	19.73 <sup>c</sup>	98.44 <sup>a,b</sup>
150 °C/5 MPa	435	96	400	3.99 <sup>b</sup>	22.04 <sup>d</sup>	19.00 <sup>b</sup>	99.17 <sup>b</sup>
150 °C/15 MPa 1	420	92	386	4.37 <sup>d</sup>	22.09 <sup>d</sup>	20.89 <sup>d</sup>	98.57 <sup>a,b</sup>
150 °C/15 MPa 2	435	88	387	4.42 <sup>d</sup>	22.41 <sup>d</sup>	21.07 <sup>d</sup>	98.32 <sup>a,b</sup>
150 °C/15 MPa 3	420	86	376	4.41 <sup>d</sup>	22.37 <sup>d</sup>	21.10 <sup>d</sup>	99.00 <sup>b</sup>
150 °C/25 MPa	450	72	395	3.92 <sup>b</sup>	23.71 <sup>e</sup>	18.72 <sup>b</sup>	98.94 <sup>a,b</sup>
200 °C/5 MPa	435	96	417	4.69 <sup>e</sup>	22.32 <sup>d</sup>	22.15 <sup>e</sup>	99.68 <sup>b</sup>
200 °C/15 MPa	450	109	417	4.64 <sup>c</sup>	21.42 <sup>f</sup>	21.86 <sup>e</sup>	99.31 <sup>b</sup>

200 °C/25 MPa	495	166	468	6.30 <sup>f</sup>	18.71 <sup>g</sup>	30.12 <sup>f</sup>	98.85 <sup>a,b</sup>
Confidence interval	–	–	–	± (0.12)	± (0.75)	± (0.50)	± (1.48)

The results are average of triplicate of the central points, with standard deviations in parentheses. <sup>a,b,c,d,e,f,g</sup> Should be analyzed vertically. Different letters show significant difference according to t-Student test ( $p < 0.05$ ).

Analyzing the results presented in Table 3, in terms of  $t_r$ ,  $t_e$ ,  $Q_{eq}$ ,  $MTZ$  and  $q_{total}$ , it is notorious that, for all the subcritical conditions regardless the temperature or pressure, the bed performance was largely improved in relation to the normal condition. Using any subcritical condition,  $t_r$ ,  $t_e$ ,  $Q_{eq}$  and  $q_{total}$  have increased comparing with the normal condition, while  $MTZ$  has decreased. Other trend that can be noted in Table 3 is that, at 100 °C, the pressure increase from 5 to 15 MPa presented statistically similar results for  $Q_{eq}$ ,  $MTZ$  and  $q_{total}$ ; only when pressure reached 25 MPa, there was an increase in  $Q_{eq}$ ,  $MTZ$  and  $q_{total}$ . At 150 °C, the pressure increase from 5 to 25 MPa for  $Q_{eq}$  and  $q_{total}$ , as well as, the increase in pressure from 5 to 15 MPa for  $MTZ$ , were statistically similar; At 200 °C,  $Q_{eq}$  and  $q_{total}$  were statistically similar when the pressure increased from 5 to 15 MPa, but a new increase to 25 MPa led to an increase in these responses.

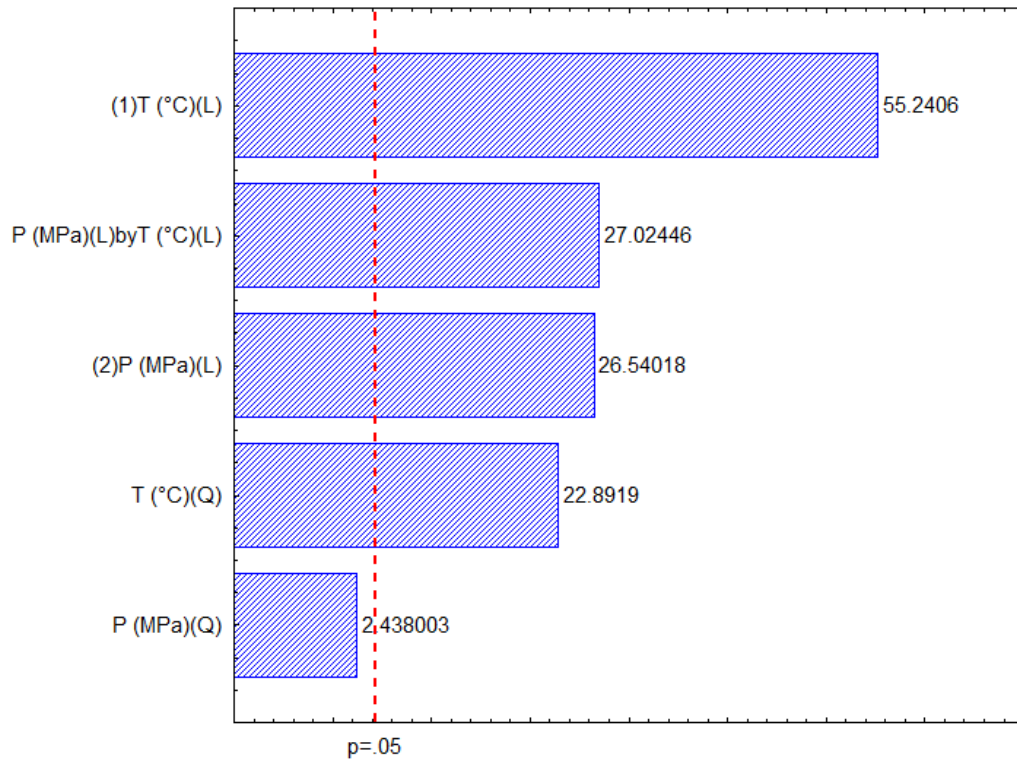
To further illustrate the effect of subcritical conditions on Ni(II) adsorption, breakthrough curves at normal conditions and at 200 °C/25 MPa are depicted in Figure 4. Comparing the curves, it is evident that the bed performance was strongly improved under subcritical conditions. When subcritical conditions were employed,  $t_r$  increased from 5 to 166 min, and  $t_e$  increased from 209 to 469 min. As consequence,  $MTZ$  decreased from 28.31 to 18.71 cm. Furthermore, the area above the breakthrough curve was higher when subcritical adsorption was carried out, leading to higher values of  $Q_{eq}$  and  $q_{total}$ . Considering that the activated carbon structure remained the same under subcritical conditions, as proved in section 3.1., the improvement in Ni(II) adsorption can be attributed only to the physical state of water.



**Figure 4.** Breakthrough curves of Ni(II) adsorption from normal and subcritical (25 MPa and 200 °C) water.

### 3.3. Effects of temperature and pressure on the subcritical Ni(II) adsorption

The effects of temperature ( $T$ ) and pressure ( $P$ ) on Ni(II) adsorption at subcritical conditions were analyzed by a central composite design (CCD). The response analyzed was  $Q_{eq}$ . This response was selected because it is dependent on the area above the breakthrough curve, which in turn, is dependent of  $t_r$ ,  $t_e$  and  $MTZ$ . The Pareto's chart for the stoichiometric capacity of the column is presented in Figure 5. Significant effects for the linear terms of  $T$  and  $P$  can be observed, as well as the quadratic term of  $T$  and the interaction between  $T$  and  $P$ . The only non-significant effect was the quadratic term of pressure. Both the temperature and pressure variables presented a positive effect on the stoichiometric capacity of the column, indicating that high temperature and pressure provide the highest  $Q_{eq}$  value.



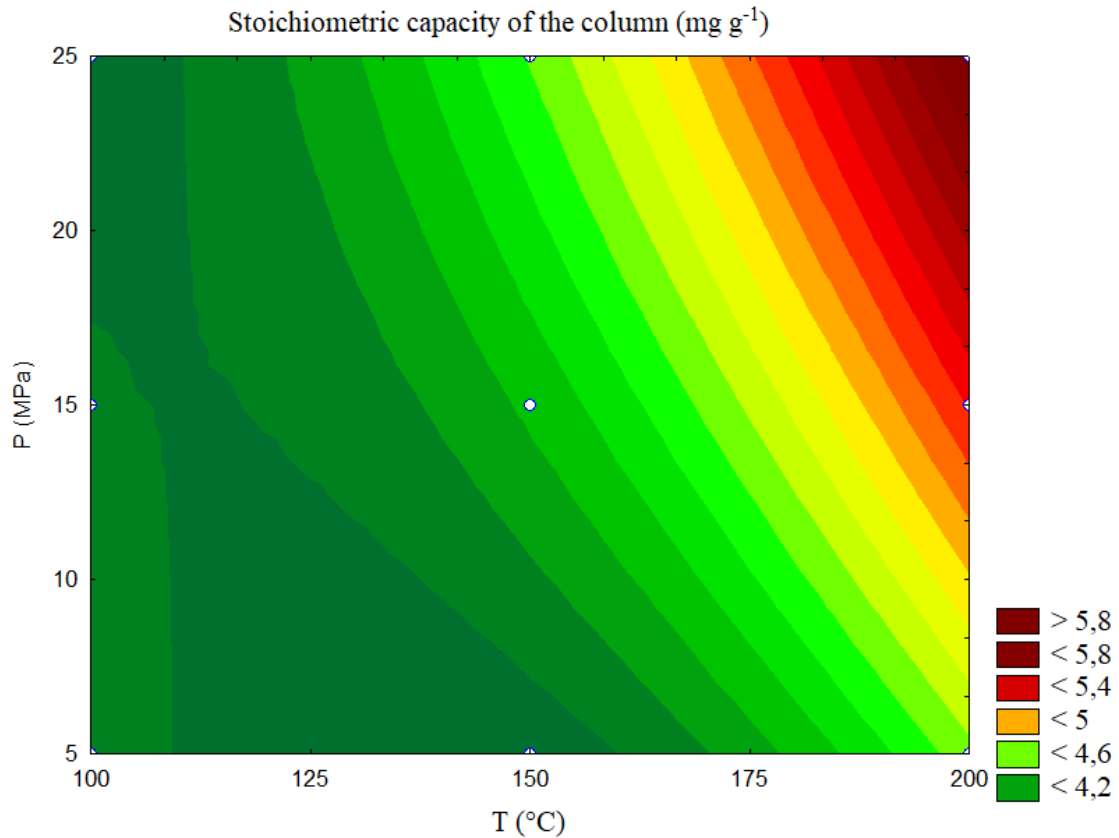
**Figure 5.** Pareto's charts for stoichiometric capacity of the column ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

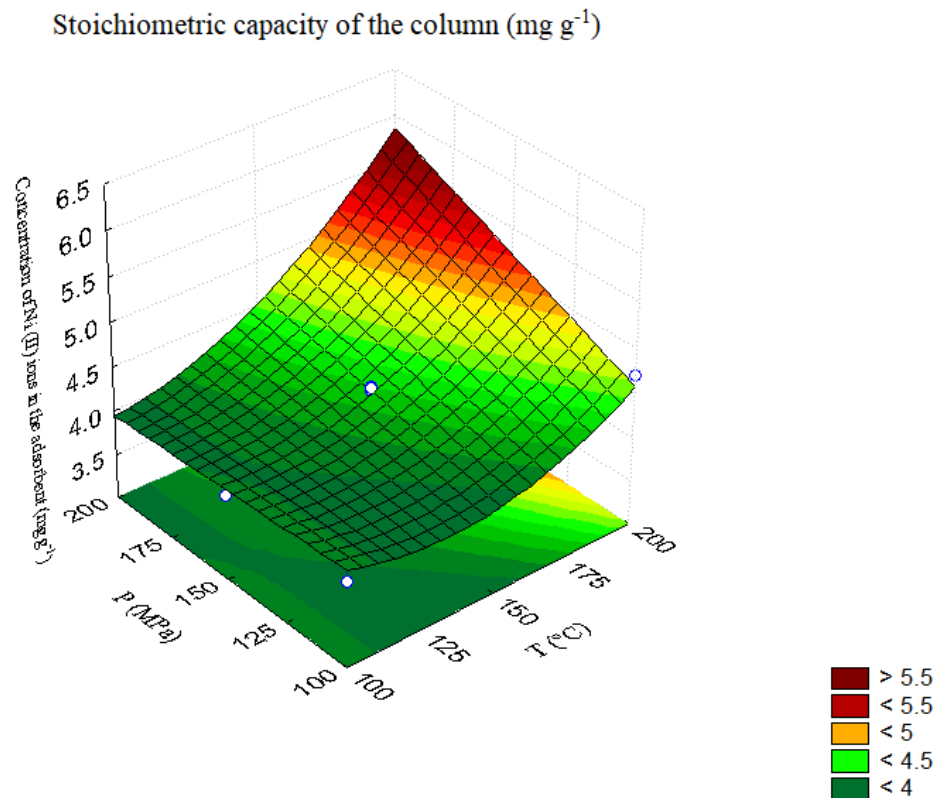
The model used to represent the data is a polynomial equation and represents the behavior of stoichiometric capacity of the column as a function of independent variables, ignoring the non-significant variables (Eq. (5)).

$$Q_{eq} = 4.2 + 0.60T + 0.39T^2 + 0.29P + 0.36TP \quad (5)$$

The  $R^2$  value obtained for the response stoichiometric capacity of the column was 0.773. The  $F$  calculated was 5.11 while the standard  $F$  value is 5.05. Calculated  $F$  is greater than the standard  $F$  obtained; therefore, the model must be predictive, significant and able to generate a response surface for the stoichiometric capacity of the column as a function of temperature and pressure, as presented in Figure 6.

According to Figure 6, that shows a response surface obtained from the statistical model, the stoichiometric capacity of the column increased with temperature and pressure, which is more noticeable especially when it reached 200 °C and 25 MPa. This can be attributed to some phenomena. The first one concerns that the temperature increase can activate some new sites on the adsorbent surface available for sorption [30]; another hypothesis is the decrease in the boundary layer thickness around the adsorbent, caused by temperature increase, so that, the mass transfer resistance of adsorbate in the boundary layer decreases [37,43]. This results in an acceleration of some slow adsorption steps of Ni (II) ions into the activated carbon [54]. It can also be due to the progressive desolvation of the adsorbing ion as the solution temperature rises, which contributes to the increase of adsorption capacity [55]. Overall, temperature increase led to an increase in adsorption capacity, suggesting an endothermic behavior, which is befitting with adsorption of Ni(II) into activated carbon as reported in the literature [2,55].





**Figure 6.** Response surface for the stoichiometric capacity of the column as function of  $P$  and  $T$ .

In regards to the pressure effect, it is possible to note that in some interval, the pressure has no significant impact in the adsorption. This behavior can be attached to both ion solubility decrease and liquid compression phenomena. Pressure rising reduces ion solubility. On the other hand, an increasing pressure results in liquid compression, favoring the adsorption process [56], since the Ni(II) ions are forced to pass from the subcritical stream to the solid adsorbent. However, at 100 °C, a pressure increase from 15 MPa to 25 MPa showed a rise in the value of stoichiometric capacity of the column. This can be related to the compressibility influence in those temperatures that has a greater impact in the adsorption than the solubility.

The best condition for Ni(II) adsorption from subcritical water was  $T$  of 200 °C and  $P$  of 25 MPa. Under these conditions, the breakthrough and exhaustion times were, respectively, 166 and 468 min. The length of mass transfer zone was 18.71 cm. The values of stoichiometric

capacity and Ni(II) removal were, respectively,  $6.30 \text{ mg g}^{-1}$  and 98.85%. These results were much higher than the results obtained under normal conditions, indicating that the use of subcritical conditions is favorable for the adsorption process.

### 3.4. Desorption study

An analysis of the mass and diameters of the adsorbent was performed in the desorption operation. No significant changes were reported in the activated carbon particle diameter after desorption, while for mass, a reduction of around 10% has been reported. This reduction may be caused by acid attack of nitric acid.

The values obtained for the desorption (%) are presented in Table 4. A reduction in desorption was noticed when the temperature and pressure got more severe. At normal condition, desorption was 98.21 % and at 200 °C and 25 MPa condition only 36.60 % of desorption was achieved. This result shows that desorption is facilitated at normal conditions, but, even when adsorption is performed under subcritical conditions, desorption is possible. In addition, it can be seemed that better desorption was attained in conditions where a low adsorption occurred. This can be attributed to the Ni(II) concentration profile inside the particles. Under the better adsorption conditions, there are more adsorbed Ni(II) inside the particles. As consequence, the concentration gradient between the solid adsorbent and the eluent is higher. So, the amount of Ni(II) released to the eluent solution is higher.

**Table 4.** Desorption results.

Conditions for the adsorption experiments	Desorption (%)
Normal condition	98.21
100 °C/5 MPa	79.05
100 °C/15 MPa	69.12



100 °C/25 MPa	73.23
150 °C/5 MPa	66.81
150 °C/15 MPa	79.41
150 °C/25 MPa	79.06
200 °C/5 MPa	63.19
200 °C/15 MPa	57.75
200 °C/25 MPa	36.60

#### 4. Conclusion

It was verified the possibility to adsorb Ni(II) from a subcritical water stream, in a fixed bed column packed with activated carbon. FT-IR, XRD and BET analyses demonstrated that the pre-treatment has improved the activated carbon characteristics for adsorption, as well as that the activated carbon resisted the high pressure and temperature conditions maintaining its properties.

Concerning the fixed operation under subcritical conditions, it was found that the adsorption performance was increased with temperature and pressure, with the best results verified at 200 °C and 25 MPa. The maximum stoichiometric capacity of the column was 6.30 mg g<sup>-1</sup> and the length of mass transfer zone was 18.71 cm. These results were much better in relation to the adsorption at normal conditions, where maximum stoichiometric capacity of the column was 1.54 mg g<sup>-1</sup> and the length of mass transfer zone was 28.31 cm. These findings show that the subcritical conditions are favorable to enhance the adsorption process.

#### References

- [1] M.A. Islam, D.W. Morton, B.B. Johnson, B.K. Pramanik, B. Mainali, M.J. Angove, Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide-based materials: A review and future research, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6853–6869.

- <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.045>.
- [2] J. Kong, R. Gu, J. Yuan, W. Liu, J. Wu, Z. Fei, Q. Yue, Adsorption behavior of Ni(II) onto activated carbons from hide waste and high-pressure steaming hide waste, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 156 (2018) 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.017>.
- [3] Y. Shi, T. Zhang, H. Ren, A. Kruse, R. Cui, Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.107>.
- [4] B. Abebe, A.M. Taddesse, T. Kebede, E. Teju, I. Diaz, Fe-Al-Mn ternary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1330–1340. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.026>.
- [5] Z. Li, A. Gómez-avilés, J. Bedia, A. Bonilla-petriciolet, C. Belver, Adsorption of ibuprofen on organo-sepiolite and on zeolite/sepiolite heterostructure: Synthesis, characterization and statistical physics modeling, *Chem. Eng. J.* 371 (2019) 868–875. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.138>.
- [6] Z. Li, G. Luiz, A. Bonilla-petriciolet, A. Ben, Understanding the adsorption mechanism of phenol and 2-nitrophenol on a biopolymer-based biochar in single and binary systems via advanced modeling analysis, *Chem. Eng. J.* 371 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.035>.
- [7] Z. Li, G. Luiz, A. Ben, A. Bonilla-petriciolet, Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan / polyamide nanofibers via advanced statistical physics model Interpretation of the adsorption mechanism of Reactive Black 5 and Ponceau 4R dyes on chitosan / p, *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.091>.
- [8] L. Zhang, D. Franco, G. Luiz, A. Bajahzar, Adsorption of dyes brilliant blue , sunset

- yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan : Analytical interpretation via multilayer statistical physics model, *Chem. Eng. J.* 382 (2020) 122952. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122952>.
- [9] G. Al-Enezi, M.F. Hamoda, N. Fawzi, Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 39 (2004) 455–464. <https://doi.org/10.1081/ESE-120027536>.
- [10] P. Mavros, A.C. Daniilidou, N.K. Lazaridis, L. Stergiou, Colour removal from aqueous solutions. Part i. flotation, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 15 (1994) 601–616. <https://doi.org/10.1080/09593339409385467>.
- [11] A.I. Zouboulis, N.K. Lazaridis, A. Grohmann, Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. I. The case of zinc, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 403–416. <https://doi.org/10.1081/SS-120000795>.
- [12] S. Contreras, E. Pascual, S. Esplugas, J. Gim, Comparison of Different Advanced Oxidation Process for Phenol Degradation Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.* 1354 (2002) 1034–1042. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3).
- [13] Y. Wang, H. Shen, Biological Reduction of Chromium by E. Coli, *J. Environ. Eng.* 120 (1994) 560–572. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1994\)120:3\(560\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:3(560)).
- [14] S.H. Lin, R.S. Juang, Removal of free and chelated Cu(II) ions from water by a nondispersive solvent extraction process, *Water Res.* 36 (2002) 3611–3619. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00074-X).
- [15] L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Zilio-Grandi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti Pt and Ti/Pt/Ir electrodes, *Water Res.* 29 (1995) 517–524. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00176-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00176-8).
- [16] B. Shi, G. Li, D. Wang, C. Feng, H. Tang, Removal of direct dyes by coagulation: The

- performance of preformed polymeric aluminum species, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.076>.
- [17] E. Tokat, A. Pala, Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.* 36 (2002) 2920–2925. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00529-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00529-2).
- [18] M. Nadeem, A. Mahmood, S.A. Shahid, S.S. Shah, A.M. Khalid, G. McKay, Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 604–613. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.098>.
- [19] F.S. Zhang, J.O. Nriagu, H. Itoh, Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge, *Water Res.* 39 (2005) 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.09.027>.
- [20] A.M. Youssef, T. El-Nabarawy, S.E. Samra, Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium(II) ions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 235 (2004) 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.12.017>.
- [21] H. Yanagisawa, Y. Matsumoto, M. Machida, Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1619–1623. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.010>.
- [22] M. Ghasemi, M. Zeinaly Khosroshahy, A. Bavand Abbasabadi, N. Ghasemi, H. Javadian, M. Fattahi, Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Powder Technol.* 274 (2015) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.005>.
- [23] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review., *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–18. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- [24] S. Li, K. Han, J. Li, M. Li, C. Lu, Preparation and characterization of super activated

- carbon produced from gulfweed by KOH activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>.
- [25] F. Dong, H. Lou, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, The Petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: Exemplification by separating a mixture of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>, *Sep. Purif. Technol.* 16 (1999) 159–166. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00122-1).
- [26] H. Yang, C. Yin, B. Jiang, D. Zhang, Optimization and analysis of a VPSA process for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *Sep. Purif. Technol.* 134 (2014) 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.047>.
- [27] C.K. Ahn, D. Park, S.H. Woo, J.M. Park, Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1130–1136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.036>.
- [28] J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1367–1370. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>.
- [29] S.K. Low, M.C. Tan, N.L. Chin, Effect of ultrasound pre-treatment on adsorbent in dye adsorption compared with ultrasound simultaneous adsorption, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.024>.
- [30] Z. Li, G. Luiz, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Ben, A. Bonilla-petriciolet, Adsorption of indium ( III ) from aqueous solution on raw, ultrasound- and supercritical-modified chitin : Experimental and theoretical analysis, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 1247–1253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.134>.
- [31] X. Huang, Y.P. Zhao, X. Wang, L. Pan, Adsorption-induced pore blocking and its mechanisms in nanoporous shale due to interactions with supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Pet. Sci. Eng.* 178 (2019) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.018>.

- [32] E. Ozdemir, K. Schroeder, Effect of moisture on adsorption isotherms and adsorption capacities of CO<sub>2</sub> on coals, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 2821–2831. <https://doi.org/10.1021/ef801126a>.
- [33] I. Ushiki, N. Takahashi, M. Koike, Y. Sato, S. Takishima, H. Inomata, Adsorption kinetics of rhodium (III) acetylacetonate onto mesoporous silica adsorbents in the presence of supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 135 (2018) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.01.017>.
- [34] A. Striolo, K.E. Gubbins, M.S. Gruskiewicz, D.R. Cole, J.M. Simonson, A.A. Chialvo, P.T. Cummings, T.D. Burchell, K.L. More, Effect of temperature on the adsorption of water in porous carbons, *Langmuir*. 21 (2005) 9457–9467. <https://doi.org/10.1021/la051120t>.
- [35] L. Sellaoui, D.I. Mendoza-castillo, H.E. Reynel-ávila, B.A. Ávila-camacho, Understanding the adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution on a lignocellulosic biomass char using advanced statistical physics models and density functional theory simulations, *Chem. Eng. J.* 365 (2019) 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.052>.
- [36] L.J. Visioli, C.P. Trentini, F. de Castilhos, C. da Silva, Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions, *J. Supercrit. Fluids*. 140 (2018) 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.018>.
- [37] A. Kumar, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.024>.
- [38] H. Mazaheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati, Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: Using ultrasound power and optimization by central composite

- design, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.050>.
- [39] S.J. Mousavi, M. Parvini, M. Ghorbani, Experimental design data for the zinc ions adsorption based on mesoporous modified chitosan using central composite design method, *Carbohydr. Polym.* 188 (2018) 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.105>.
- [40] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 39 (2004) 599–613. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8).
- [41] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, (1984). <https://doi.org/10.1002/aic.690310335>.
- [42] C. Lu, C. Liu, G.P. Rao, Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.078>.
- [43] V.K. Gupta, A. Rastogi, Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.032>.
- [44] P. Marin, R. Bergamasco, A.N. Módenes, P.R. Paraiso, S. Hamoudi, Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column, *Process Saf. Environ. Prot.* 123 (2019) 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.027>.
- [45] V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Durán-Valle, J. Pastor-Villegas, Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 1517–1528. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00025-1).
- [46] P. Djomgoue, D. Njopwouo, FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 03 (2013) 275–282.

- <https://doi.org/10.4236/jsemat.2013.34037>.
- [47] J.W. Shim, S.J. Park, S.K. Ryu, Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1635–1642. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00290-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00290-6).
- [48] H. Lata, V.K. Garg, R.K. Gupta, Sequestration of nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Parthenium hysterophorus* L., *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.011>.
- [49] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.070>.
- [50] A. Misra, P.K. Tyagi, M.K. Singh, D.S. Misra, FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 385–388. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.013>.
- [51] T. Yang, A.C. Lua, Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 438–444. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.01.039>.
- [52] Y. Gao, L. Li, Y. Jin, Y. Wang, C. Yuan, Y. Wei, G. Chen, J. Ge, H. Lu, Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor, *Appl. Energy.* 153 (2015) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.070>.
- [53] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [54] N. Khalid, S. Ahmad, S.N. Kiani, J. Ahmed, Removal of lead from aqueous solutions using rice husk, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 2349–2362.



<https://doi.org/10.1080/01496399808545279>.

- [55] A.E. Vasu, Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Fe(III) from Aqueous Solutions Using Activated Carbon, *E-Journal Chem.* 5 (2008) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2008/690241>.
- [56] M. Miyahara, S. Iwasaki, T. Kotera, T. Kawamura, M. Okazaki, Measurements of liquid-Phase Adsorption under High Pressure, *J. Colloid Interface Sci.* 170 (1995) 335–339. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1110>.

## 4.2 ARTIGO 2 STATISTICAL EVALUATION OF MATHEMATICAL MODELS TO PREDICT BREAKTHROUGH CURVES OF Ni<sup>2+</sup> ADSORPTION IN FIXED BED COLUMN AT SUBCRITICAL CONDITIONS.

Gabriel D. Reske, Luiz J. Visioli, Guilherme L. Dotto, Fernanda De Castilhos

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, Santa Maria,  
RS, Brazil.

### **Abstract**

There are well developed models to represent adsorption in liquid and gas phases. However, when adsorption is carried out in subcritical conditions, these models are scarce. This study aimed to apply usual mathematical models to describe fixed-bed adsorption of Ni<sup>2+</sup> from water at high temperature and pressure, using activated carbon as adsorbent. Several breakthrough curves were performed, varying the temperature (100, 150, 200 °C) and pressure (5, 15, 25 MPa). The mathematical models evaluated were: Thomas, Dose–response, Yoon–Nelson, BDST and Parallel Sigmoidal, with a deep statistical analysis to them, with  $R^2$ , parametric confidence interval and correlation and Akaike criterion ( $AIC$ ) to choose the most appropriate model to describe the experimental results. The mathematical models fitted well the experimental data under these hard conditions ( $R^2 \geq 0.957$ ). Besides, the best value for  $R^2$  ( $R^2 \geq 0.997$ ) and the lowest value of objective function were found for the Parallel Sigmoidal model, the best  $AIC$  ( $AIC \leq -67.28$ ) was attributed to the Dose–response model. However, Parallel Sigmoidal model presented a high parametric correlation associated to an overparametrization. From the results, the Dose–response was the most appropriate model to describe the breakthroughs curves under subcritical conditions.

*Keywords:* Dose–Response, Thomas, mathematical models, pressurized conditions.

## **1. Introduction**

Due to the intense use of heavy metal ions in diverse industrial segments, there is a necessity to treat any residue from those segments, since disposing these metal ions in an aquatic environment can endanger any type of life forms and, these ions are hazardous to environment due to their non–biodegradable nature [1]. One of those metals is nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), a material intensively used in the industrial processing, electroplating and smelting [2]. The exposure to this metal ion can cause several damages to the human body such as skin allergies, headache, bone problems and respiratory tract cancer [3,4].

To prevent those problems, many researches with different treatments to remove these metal ions from effluents have been proposed, such as chemical precipitation [5], reverse osmosis [6], ion exchange [7], flotation [8], membrane filtration [9], advanced oxidative processes [10], biological treatment [11], solvent extraction [12], electrochemical treatment [13], activated sludge treatment [14] and adsorption [15]. Among these treatments, adsorption stands out for being a remarkable method due to its effectiveness and economy [2]. Activated carbon is often chosen due to its high efficiency in the removal of metal ions from aqueous solution, even at low adsorbate concentrations [16–20], great adsorption capacity and its excellent thermal stability [21–23]. The adsorption process can be carried out in continuous or batch mode, but fixed bed adsorption presents a more convenient application in industry, ensuring a very low outlet concentration until the breakthrough point with continuous treatment process [24].

Mathematical models have been intensively used to describe breakthrough curves from fixed–bed column experimental data in order to predict it and even to scale up the process

successfully, reducing experiments costs and time [25,26]. Models commonly utilized to describe the breakthrough curves are Thomas [27], Yoon–Nelson [28], BDST [29], Dose–response [30] and more recently, Parallel Sigmoidal [31]. Until now, these models have been used in several adsorption systems but only in fixed–bed processes carried out under normal temperature and pressure conditions (NTP) [27–29]. Additionally, researches available in the literature do not present a rigorous statistical analysis regarding fit and quality of estimated parameters, which have relevant physical significance for the understanding and development of these processes [24–32].

This research aims to evaluate usual empirical adsorption models to describe the breakthrough curves for adsorption of aqueous  $\text{Ni}^{2+}$  solution on activated carbon under subcritical conditions. Breakthrough curves were experimentally determined in a range of 100 to 200 °C and 5 to 25 MPa. Thomas, Yoon–Nelson, BDST, Dose–response and Parallel Sigmoidal models were evaluated to describe these experimental breakthrough curves. Results were analyzed through statistical methods in order to discriminate the best model and to evaluate the quality and reliability of estimated parameters.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Materials*

For the experiments, the following reagents were used: a solution of Nickel Sulfate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Êxodo) and a commercial activated carbon with nominal diameter of 2.36 mm treated with NaOH [33] and ultrasound [34]. The commercial activated carbon presented specific surface area of  $736 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , pore diameter of 3.99 nm and pore volume of  $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . These values were obtained from the volumetric method ( $S_{\text{BET}}$ ) using  $\text{N}_2$  at cryogenic temperature (Micrometrics, ASAP 2020).

While the experimental apparatus, procedure and quantification were described as previous work [35]. The experiment was performed by varying the temperature of 100, 150, 200 °C with the pressures of 5, 15, 25 MPa, totalizing 9 experimental conditions as presented in Table 1.

**Table 1.** Experimental conditions for subcritical Ni<sup>2+</sup> adsorption.

Experiment	Pressure (MPa)	Temperature (°C)
1	5	100
2	15	100
3	25	100
4	5	150
5	15	150
6	25	150
7	5	200
8	15	200
9	25	200

## 2.2. Mathematic modeling

A good description of the breakthrough curve is essential to understand column adsorption, as it provides a dynamic view of the phenomenon behavior, as well as, the mass transfer process [24]. For this, the following mathematical models were used to describe the breakthrough curves of nickel adsorption on subcritical conditions. It should be highlighted that the presented models were already used to represent adsorption in liquid or gas phases, but, in this work, are used for the first time to represent adsorption under subcritical conditions.

### 2.2.1 Thomas model

It is one of the most well-known models for estimating the adsorptive capacity in a breakthrough curve, which derive from second-order reversible reaction kinetics and the Langmuir isotherm [27]. Thomas model is shown in the equation (1), where  $K_{Th}$  is the Thomas rate constant ( $L\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ),  $m$  is the adsorbent mass present in the column (g),  $q_0$  is adsorption capacity at equilibrium ( $mg\ g^{-1}$ ),  $\dot{Q}$  is volumetric flow rate of the solution ( $L\ min^{-1}$ ),  $t$  is the process time (min),  $C_0$  is the feed  $Ni^{2+}$  concentration in ( $mg\ L^{-1}$ ) and  $C_t$  is  $Ni^{2+}$  output concentration ( $mg\ L^{-1}$ ).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_0m}{\dot{Q}} - K_{Th}C_0t\right)} \quad (1)$$

### 2.2.2 BDST model

The Bed Depth Service Time (BDST) model is a rearrangement of the Bohart–Adams model, which assumes that the adsorption rate is proportional to the adsorbent residual capacity as well as the adsorbate residual concentration [29]. It is shown in equation (2), where  $K_{AB}$  is the mass transfer coefficient ( $L\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ),  $N_0$  is the maximum volumetric adsorption capacity ( $mg\ L^{-1}$ ),  $Z$  is the column length (cm) and  $U_0$  is superficial velocity ( $cm\ min^{-1}$ ).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{AB}N_0Z}{U_0} - K_{AB}C_0t\right)} \quad (2)$$

### 2.2.3. Yoon–Nelson model

This model assumes that the reduction rate of adsorption probability of the adsorbent molecule is proportional to the probability of adsorbent adsorption and the adsorbent concentration at rupture time [28]. This model is presented in equation (3), where  $K_{YN}$  ( $min^{-1}$ )

is the speed rate constant and  $\tau$  (min) is the necessary time to reach the 50 % adsorbate breakthrough.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\tau K_{YN} - K_{YN}t)} \quad (3)$$

#### 2.2.4. Dose–response model

The Dose–response model is based on a mathematical problem rather than a mechanical foundation and has recently been successfully used to describe metal ions adsorption in a fixed bed column [30,36–38], represented as equation (4), where  $K$  is a dimensionless rate constant.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^K} \quad (4)$$

#### 2.2.5. Parallel Sigmoidal model

Derived from the dose–response equation, it is a two–part breakthrough curve probability due to two different adsorption mechanisms [31]. It has been successfully applied in a work to describe adsorption of other type of metal ions [31]. Equation (5) shows parallel sigmoidal model, where  $p$  indicates the moieties of each part of the overall process,  $\tau_1$  and  $\tau_2$  (min) refer to the time required to reach half of the  $p$  and  $(1-p)$  moiety, respectively,  $K_1$  and  $K_2$  are dimensionless rate constants.

$$\frac{C_t}{C_0} = p \left( 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{K_1}} \right) + (1 - p) \left( 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{K_2}} \right) \quad (5)$$

### 2.3. Statistical evaluation

Model parameters were estimated minimizing the least squares function ( $F_{Obj}$ ) through the Levenberg–Marquardt method (MatLab *nlinfit* routine). In order to evaluate parameters reliability, 95 % confidence intervals (CI) (MatLab routine *nlparci*) and Pearson’s correlation variance ( $\rho$ ) between paired parameters [39] were calculated, according to equation (6). To evaluate fit quality, determination coefficient ( $R^2$ ) was calculated. Finally, Akaike information criterion ( $AIC$ ), as shown in equation (7), was used to discriminate the models. Statistical evaluation was performed only for the Dose–response, Parallel Sigmoidal and Thomas models, since the BDST parameters can be inferred from the Thomas model parameters, while Yoon–Nelson model is mathematically analogue to Thomas model. For these reasons, these models share the same values statistical values [40,41].

$$\rho_{i,j} = \frac{\sigma_{i,j}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (6)$$

$$AIC = N \ln \left( \frac{\sum (C_t/C_{0i,exp} - C_t/C_{0i,model})^2}{N} \right) + 2(NP + 1) \quad (7)$$

where  $C_t/C_{0i,exp}$  and  $C_t/C_{0i,model}$  are the experimental and predicted concentration ratios,  $\sigma_i$  is the parameter standard deviation,  $\sigma_{i,j}^2$  are the parameter covariance’s,  $N$  is the number of the experimental data and  $NP$  is the number of parameters of the models.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Reliability in estimated parameters and fit quality

Estimated parameters of the Dose–response, Thomas and Parallel Sigmoidal models with the statistical indexes are presented in Table 2. From the parameter values for the models presented in Table 2, it can be seen a narrow range of CI values for most models, with the

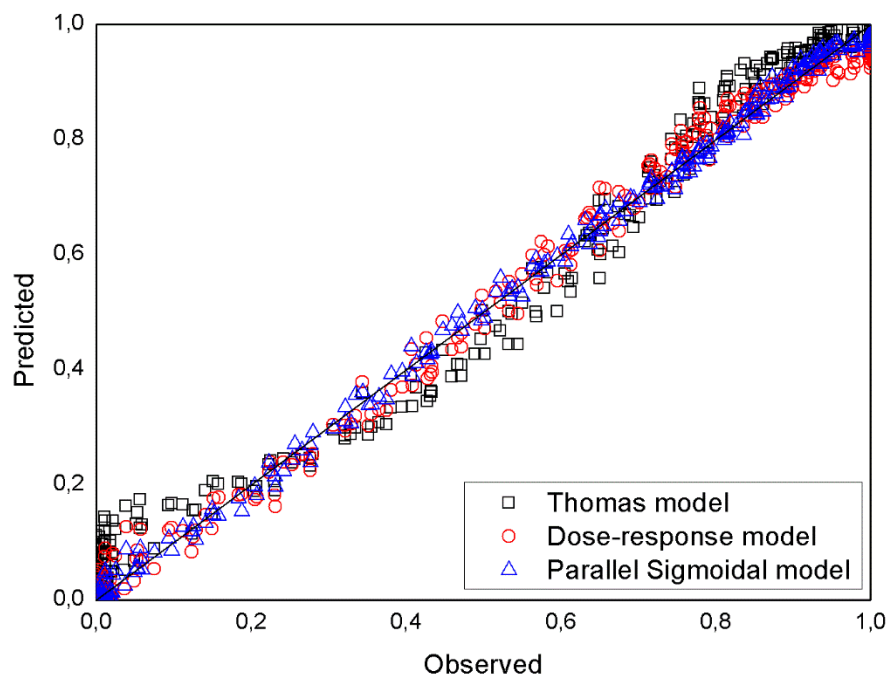


lowest CI values obtained for the experiments with more severe temperature and pressure conditions. Parallel Sigmoidal (PS) model CI presented the widest range for its parameters in comparison in other models. These values represent the distribution range containing the true parameter values, which means a greater uncertainty regarding the PS model parameters compared to the parameters for the other models [42]. Besides, it can be seen that number near “zero” is contained within some CI parameters of PS model, indicating that this parameters could be null, that is, inexistent or unnecessary for the model. From the parametric correlation values shown in Table 2, the value found to the Thomas model presented the lowest one with  $\rho \leq 0.08$ , which means a non-correlation between the parameter of this model. For the Dose-response model, a higher correlation was found compared to the Thomas model, with a range of  $0.18 \leq \rho \leq 0.59$ , which can be attributed to the elevation of one parameter to another, such as shown in equation (4). For the PS model, it was shown a higher correlation between the parameters of the model ranging from  $0.982 \geq \rho \geq -0.642$ , which can be attributed to the elevations and multiplications between the parameter of the equation (5).

**Table 2.** Estimated parameters with confidence interval and values of  $\rho$ ,  $R^2$  calculated for the Thomas, Dose–response and Parallel Sigmoidal models.

Experiment	Thomas Model				Dose–response Model				Parallel Sigmoidal Model							
	$K_{Th} \times 10^{-4}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\rho$	$R^2$	$K$	$\tau$ (min)	$\rho$	$R^2$	$p$	$K_1$	$K_2$	$\tau_1$ (min)	$\tau_2$ (min)	$\rho_{max}$	$\rho_{min}$	$R^2$
1	3.54 ±0.46	3.82 ±0.17	0.08	0.978	3.13 ±0.29	169.39±5.53	0.30	0.990	0.813 ±0.041	3.96 ±0.39	21.98 ±10.62	145.17 ±10.62	318.90±5.30	-0.845	-0.138	0.999
2	3.62 ±0.36	3.78 ±0.13	0.01	0.987	3.18 ±0.21	168.46±3.98	0.31	0.995	0.283 ±0.194	6.66 ±4.80	4.21 ±0.81	97.07 ±16.70	208.81±27.96	0.982	-0.578	0.997
3	3.59 ±0.44	3.28 ±0.16	0.02	0.979	2.73 ±0.15	142.42±3.40	0.36	0.996	0.472 ±0.157	4.90 ±1.45	4.02 ±0.70	92.09 ±10.93	214.01±29.03	0.980	-0.558	0.999
4	3.95 ±0.52	3.75 ±0.16	0.01	0.976	3.40 ±0.23	168.11±3.96	0.30	0.994	0.739 ±0.113	5.29 ±0.98	6.44 ±2.52	139.64 ±9.24	302.02±38.25	0.958	-0.542	0.998
5	3.35 ±0.27	4.34 ±0.11	0.01	0.991	3.40 ±0.29	194.27±5.47	0.29	0.991	0.540 ±0.150	4.52 ±1.27	7.02 ±1.61	135.98 ±18.51	280.11±18.52	0.980	-0.642	0.998
6	3.17 ±0.49	3.65 ±0.22	0.06	0.957	2.62 ±0.20	159.16±5.11	0.59	0.990	0.838 ±0.036	3.58 ±0.36	17.61 ±11.28	135.87 ±4.90	361.10±11.75	0.880	-0.126	0.998
7	3.07 ±0.47	4.41 ±0.23	0.01	0.963	3.12 ±0.33	195.76±7.24	0.30	0.985	0.789 ±0.028	4.68 ±0.46	22.83 ±8.93	164.56 ±4.23	386.77±7.35	0.822	-0.266	0.998
8	3.72 ±0.38	4.44 ±0.13	0.00	0.988	3.84 ±0.25	200.91±3.86	0.27	0.995	0.553 ±0.153	6.17 ±1.61	6.52 ±1.49	152.23 ±13.76	283.91±26.34	0.968	-0.538	0.998
9	3.90 ±0.18	6.30 ±0.06	0.00	0.998	5.82 ±0.32	294.01±3.14	0.18	0.997	0.144 ±0.122	8.95 ±8.15	7.11 ±0.82	183.84 ±33.97	313.28±13.10	0.972	-0.522	0.998

Analyzing the values obtained for  $R^2$  in Table 2, it was found that  $R^2 \geq 0.957$  for all models, indicating a good fit for them. Analyzing separately each model, the best values for  $R^2$  were obtained for the PS model, since this equation has more parameters compared to the others models, which would favor the description of the curve, resulting in a better model fit to the experimental data and better values for  $R^2$  ( $R^2 \geq 0.997$ ). The fit of these data for each model can be seen in Figure 1.



**Figure 1.** Predicted vs. observed concentration ratios for each model.

From the results at Figure 1, PS model that is the closest to experimental data, supporting the best values to  $R^2$  for this model. Dose–response model presented a slight reduction in the predictive capability of experimental data at the start and end points of the experiments, while in the Thomas model a lower predictive ability can be verified compared to the other two models over the whole data. The worst result for the Thomas model in predicting experimental data may be due to some sort of mass transfer resistance as dominant step in column

performance, since this model assumes no mass transfer limitation, and such resistance has been reported in previous experiments on metal adsorption [43].

### 3.2 Models Comparison

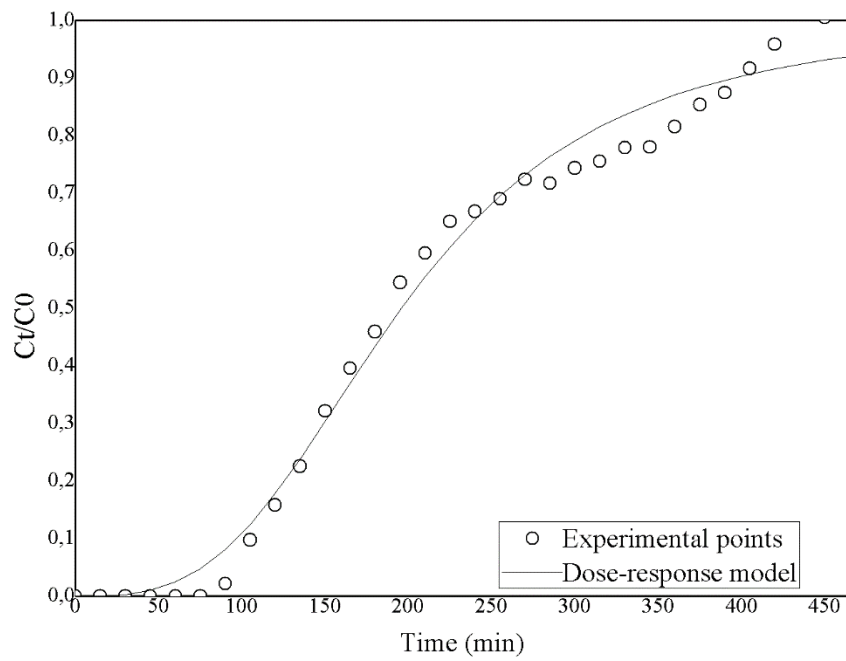
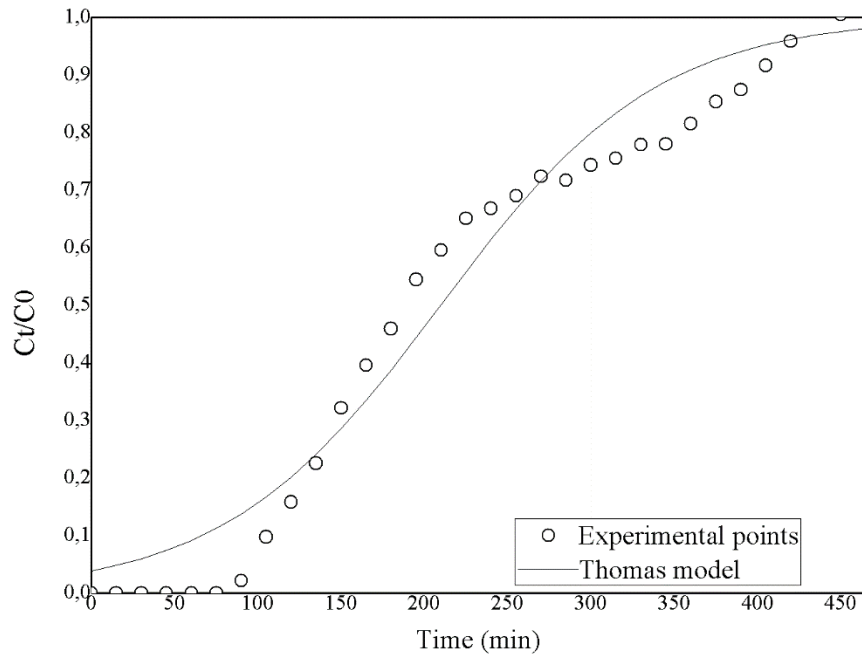
Determination coefficient only takes into consideration how close predicted values are to the experimental data, not taking into account a potential parameters overestimation. In this case, an inappropriate description of the actual phenomena of experiment can occur impairing a proper scaling up. Table 3 presents the number of parameters, *AIC* and objective-function values for Thomas, Dose-Response and Parallel Sigmoidal models.

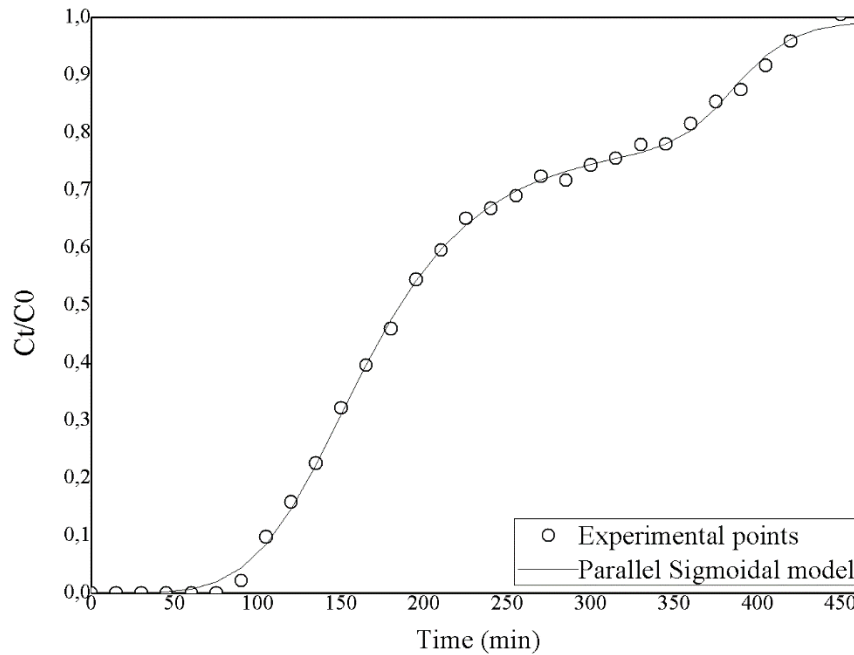
**Table 3.** *AIC* and *F<sub>Obj</sub>* values for the Thomas, Dose-response and Parallel Sigmoidal models.

Experiments	Thomas model		Dose-response model		Parallel Sigmoidal model	
	2 parameters		2 parameters		5 parameters	
	<i>AIC</i>	<i>F<sub>Obj</sub></i>	<i>AIC</i>	<i>F<sub>Obj</sub></i>	<i>AIC</i>	<i>F<sub>Obj</sub></i>
1	-47.77	0.0865	-69.83	0.0395	43.36	0.0056
2	-67.97	0.0534	-93.88	0.0225	72.44	0.0141
3	-57.23	0.0840	-106.79	0.0171	49.86	0.0065
4	-58.02	0.1339	-107.01	0.0355	82.73	0.0148
5	-82.61	0.0416	-81.87	0.0426	61.17	0.0093
6	-37.54	0.1584	-83.62	0.0360	57.25	0.0084
7	-39.15	0.1619	-67.28	0.0672	58.32	0.0083
8	-73.11	0.0620	-104.27	0.0241	63.29	0.0096
9	-137.76	0.0137	-126.42	0.0187	68.37	0.0104

*AIC* for statistical analyzes is more appropriate to verify the fit ability of different models considering the number of parameters, identifying the most appropriate among them through the lowest value obtained [44]. The Parallel Sigmoidal presented the highest value compared to the other models ( $AIC \leq 82.73$ ), since the high number of parameters at the equation (5) increased the value of the *AIC*, while for the Thomas and Dose–response models presented a much lower value by comparison as shown in Table 4. For almost all experimental runs, Dose–response model resulted in a *AIC* value lower than *AIC* values for Thomas model. It is also worthwhile to point out that the highest *AIC* value for Dose–response model ( $-67.28$ ) is lower than the highest *AIC* value for Thomas model ( $-37.54$ ), indicating a more appropriate fitting through Dose–response model. Observing  $F_{Obj}$  by model, the best values were for *PS* model ( $F_{Obj} \leq 0.0148$ ) followed by Dose–response model ( $F_{Obj} \leq 0.0672$ ) and with worst values for Thomas model ( $F_{Obj} \leq 0.1619$ ). These results reflect how closely the predicted values are to the experimental data, since the  $F_{Obj}$  uses least square function, which matches with the result presented in Figure 1.

Figure 2 shows predicted breakthrough curves by the three models and experimental data, which corroborate the pointing of *AIC* and parametric correlation. An overparametrization becomes evident in *PS* model, as the predicted curve is very close to experimental data, while for the other models this behavior was not observed. Comparing the Thomas and Dose–response models, the Dose–Response presented a better description of the curve in all segments, especially at the first half of the curve, which matches the lowest observed  $F_{Obj}$  values.



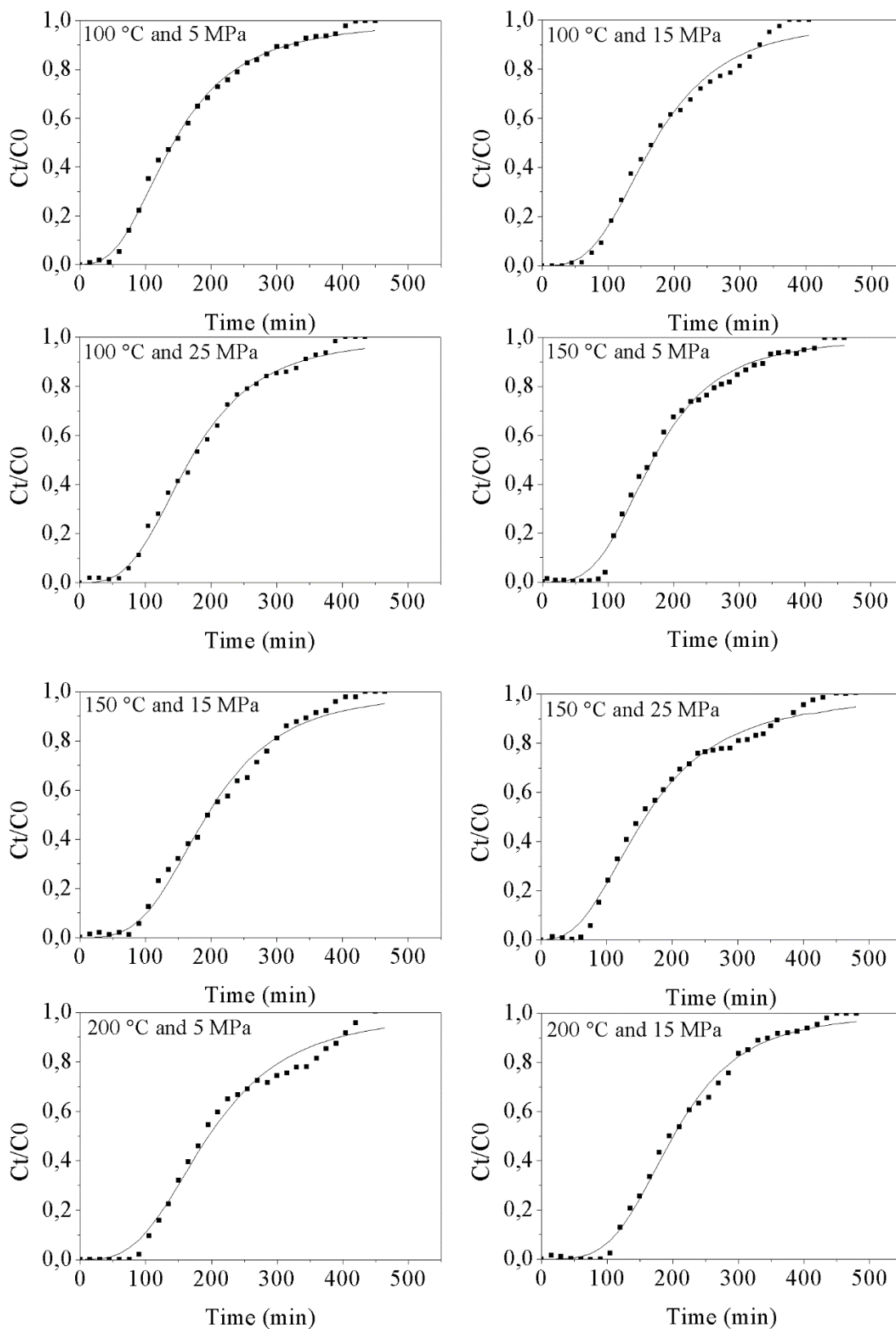


**Figure 2.** Experimental (5 MPa and 200 °C) and predicted breakthrough curves of Ni<sup>2+</sup> adsorption by a)Thomas, b)Dose–response and c)Parallel Sigmoidal models.

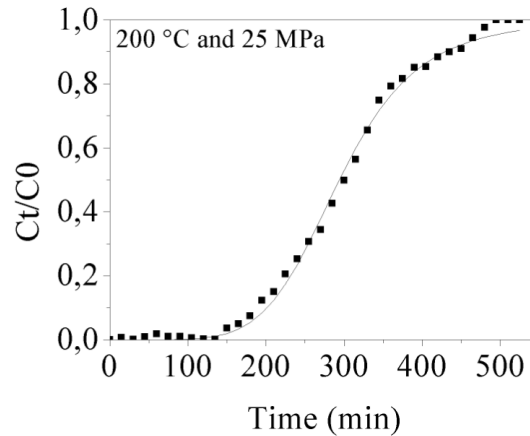
Taking into account the general statistical analysis as well as the capability of the models to represent the experimental points present in Figure 2, the proposed model that best fitted the experimental data of the fixed–bed column at high pressures and temperatures was the Dose–response model [30,37]. It presented an error reduction compared to conventional mathematical models such as the Thomas one, resulting in a better description of the experimental data [31] without an overparametrization such as the PS model.

Figure 3 presents experimental data and predicted values by Dose–Response model for all experimental conditions. Overall, the Dose–response model was able to describe the adsorption process well, even under the most severe conditions. It is also noticeable that increasing the temperature for each pressure results in an increase in the parameters of  $q_0$  and  $\tau$ , presented in Table 2. This behavior may be related to the temperature rise, activating some new

sites on the adsorbent surface for sorption [45]. By observing these values an endothermic behavior for Ni(II) adsorption in activated carbon is noticeable, which this endothermic profile is coherent with the literature [2].







**Figure 3:** Experimental (■) and predicted (—) breakthrough curves by the Dose–response model.

While for pressure, depending on the temperature, adsorption will present different effects. At temperature of 100 and 150 °C, pressure rise results in a reduction in the parameters values, while at 200 °C the increase in pressure showed an increase in these values. This behavior may be due to two variables that act on adsorption at the same time, the phenomenon of liquid compression and the reduction of ions solubility. While increased pressure results in a liquid compression that favors adsorption, a reduction in ions solubility may occur, negatively affecting adsorption [46].

Experimental data and the predicted values by Thomas and Parallel sigmoidal models are presented for all experimental conditions in the supplementary data, in Figures S1 and S2 respectively. In these Figures, it can be seen the same behavior presented in Figure 1; with the worst description of the breakthrough curve for the Thomas model and an overparametrization for the PS model compared to the Dose–Response.

### 3.3 Estimated Parameters for BDST and Yoon-Nelson models

**Table 4.** Estimated parameters for the BDST and Yoon–Nelson models with confidence interval.

Experiment	BDST		Yoon–Nelson	
	$K_{AB} \times 10^{-4}$	$N_0$	$K_{YN} \times 10^{-2}$	$\tau$
	(L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(min <sup>-1</sup> )	(min)
1	3.54±0.46	879.59±39.56	1.77±0.23	181.68±8.17
2	3.62±0.36	870.28±29.55	1.81±0.18	179.76±6.10
3	3.59±0.44	753.46±36.63	1.80±0.22	155.63±7.57
4	3.95±0.52	862.33±36.80	1.98±0.26	178.12±7.60
5	3.35±0.27	998.87±26.17	1.68±0.14	206.32±5.40
6	3.17±0.49	840.70±50.98	1.58±0.24	173.65±10.53
7	3.07±0.47	1015.29±54.00	1.53±0.24	209.71±11.15
8	3.72±0.38	1020.37±29.79	1.86±0.19	210.76±6.15
9	3.90±0.18	1450.12±12.98	1.95±0.09	299.52±2.68

Table 4 presents the estimated parameters for the BDST and Yoon–Nelson models. It can be seen a small CI range for the parameter, with the lowest CI range obtained for the most severe condition (experiment 9). These parameters presented a similar behavior to the Thomas model, since they share the same statistical values, that is the same  $R^2$ ,  $\rho$ ,  $F_{Obj}$  and  $AIC$  values [40,41]. The  $\tau$  and  $N_0$  parameters that have physical meaning from the BDST and Yoon–Nelson models showed fairly reliable values, as well as the values found for the parameter  $q_0$  from the Thomas model. However, as the Dose–response model presented a better–fit ability,  $\tau$  parameter from Dose–response model may be more reliable than  $\tau$  parameter from Yoon–Nelson model.

#### 4. Conclusions

This research evaluated the possibility to employ usual mathematical models to predict  $\text{Ni}^{2+}$  adsorption from subcritical water in a fixed bed column packed with activated carbon. Experimental data at hard experimental conditions of temperature and pressure were successfully obtained. Parallel Sigmoidal model reached highest  $R^2$  ( $R^2 \geq 0.997$ ) and the lowest  $F_{Obj}$  values, however, its parameters presented a high confidence interval and correlation, associated to an overparametrization. Thomas and Dose–Response models could fit well experimental data with reliable and no correlated estimated parameters. According to  $AIC$  values, the Dose–response model has shown to be the most appropriate to describe the curves at high temperatures and pressures, with the lowest  $AIC$  value ( $AIC \leq -67.28$ ), a narrow CI, a low  $F_{Obj}$  and no parametric correlation. Yoon–Nelson and BDST models also could fit well the breakthrough curves with accurate parameters. Statistical evaluations showed to be a powerful tool in order to estimate parameters with physical meaning and reliance. The results from this work showed that usual models for breakthrough curves, commonly used at normal experimental conditions, can also be used to describe these curves at extreme conditions of temperature and pressure.

#### References

- [1] M.A. Islam, D.W. Morton, B.B. Johnson, B.K. Pramanik, B. Mainali, M.J. Angove, Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide–based materials: A review and future research, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6853–6869. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.045>.
- [2] J. Kong, R. Gu, J. Yuan, W. Liu, J. Wu, Z. Fei, Q. Yue, Adsorption behavior of Ni(II)

- onto activated carbons from hide waste and high–pressure steaming hide waste, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 156 (2018) 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.017>.
- [3] K.S. Kasprzak, F.W. Sunderman, K. Salnikow, Nickel carcinogenesis, *Mutat. Res.* 533 (2003) 67–97. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2003.08.021>.
- [4] Y. Shi, T. Zhang, H. Ren, A. Kruse, R. Cui, Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 370–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.107>.
- [5] E. Meux, S. Mauchauffe, Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater, *Chemosphere.* 69 (2007) 763–768. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.006>.
- [6] M. Mohsen–nia, P. Montazeri, H. Modarress, Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination.* 217 (2007) 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.043>.
- [7] V.K. Verma, S. Tewari, J.P.N. Rai, Ion exchange during heavy metal bio–sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1932–1938. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.042>.
- [8] A.G. El Samrani, B.S.Ã. Lartiges, F. Villie, Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization, *Water Res.* 42 (2008) 951–960. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.009>.
- [9] A.I. Zouboulis, N.K. Lazaridis, A. Grohmann, Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. I. The case of zinc, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 403–416. <https://doi.org/10.1081/SS-120000795>.
- [10] S. Contreras, E. Pascual, S. Esplugas, J. Gim, Comparison of Different Advanced Oxidation Process for Phenol Degradation Comparison of different advanced oxidation

- processes for phenol degradation, *Water Res.* 1354 (2002) 1034–1042. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3).
- [11] Y. Wang, H. Shen, Biological Reduction of Chromium by *E. Coli*, *J. Environ. Eng.* 120 (1994) 560–572. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1994\)120:3\(560\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:3(560)).
- [12] S.H. Lin, R.S. Juang, Removal of free and chelated Cu(II) ions from water by a nondispersive solvent extraction process, *Water Res.* 36 (2002) 3611–3619. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00074-X).
- [13] L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Zilio–Grandi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti Pt and Ti/Pt/Ir electrodes, *Water Res.* 29 (1995) 517–524. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00176-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00176-8).
- [14] E. Tokat, A. Pala, Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.* 36 (2002) 2920–2925. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00529-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00529-2).
- [15] B. Abebe, A.M. Taddesse, T. Kebede, E. Teju, I. Diaz, Fe–Al–Mn ternary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1330–1340. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.026>.
- [16] M. Nadeem, A. Mahmood, S.A. Shahid, S.S. Shah, A.M. Khalid, G. McKay, Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 604–613. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.098>.
- [17] F.S. Zhang, J.O. Nriagu, H. Itoh, Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge, *Water Res.* 39 (2005) 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.09.027>.
- [18] A.M. Youssef, T. El–Nabarawy, S.E. Samra, Sorption properties of chemically–activated carbons: 1. Sorption of cadmium(II) ions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 235 (2004) 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.12.017>.

- [19] H. Yanagisawa, Y. Matsumoto, M. Machida, Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1619–1623. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.010>.
- [20] M. Ghasemi, M. Zeinaly Khosroshahy, A. Bavand Abbasabadi, N. Ghasemi, H. Javadian, M. Fattahi, Microwave–assisted functionalization of Rosa Canina–L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Powder Technol.* 274 (2015) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.005>.
- [21] S. Li, K. Han, J. Li, M. Li, C. Lu, Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>.
- [22] F. Dong, H. Lou, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, The Petlyuk PSA process for the separation of ternary gas mixtures: Exemplification by separating a mixture of CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub>, *Sep. Purif. Technol.* 16 (1999) 159–166. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00122-1).
- [23] H. Yang, C. Yin, B. Jiang, D. Zhang, Optimization and analysis of a VPSA process for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *Sep. Purif. Technol.* 134 (2014) 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.047>.
- [24] A. Xavier, O. Adarme, L. Furtado, G. Ferreira, L. Silva, L. Gil, L. Gurgel, Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed–bed column adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 516 (2018) 431–445. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.068>.
- [25] C.E. Borba, E. Antônio da Silva, M.R. Fagundes–Klen, A.D. Kroumov, R. Guirardello, Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using

- mathematical models with analytical solution, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.005>.
- [26] Z. Du, T. Zheng, P. Wang, Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu(II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber, *Powder Technol.* 338 (2018) 952–959. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.015>.
- [27] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2938–2946. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.027>.
- [28] Y.H.E.E. YOON, J.H. NELSON, Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516. <https://doi.org/10.1080/15298668491400197>.
- [29] G.S. Bohart, E.Q. Adams, SOME ASPECTS OF THE BEHAVIOR OF CHARCOAL WITH RESPECT TO CHLORINE., *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544. <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>.
- [30] C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, D. Cotorás, F. Valenzuela, Chemical Engineering Research and Design Uptake of copper ( II ) ions from acidic aqueous solutions using a continuous column packed with microcapsules containing a  $\alpha$ -hydroxyoximic compound, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 2761–2769. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.05.008>.
- [31] N. Blagojev, D. Kukić, V. Vasić, M. Šćiban, J. Prodanović, O. Bera, A new approach for modelling and optimization of Cu (II) biosorption from aqueous solutions using sugar beet shreds in a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 363 (2019) 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.068>.
- [32] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 328–336.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.070>.
- [33] J.A. Maciá–Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla–Amorós, A. Linares–Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1367–1370. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>.
- [34] S.K. Low, M.C. Tan, N.L. Chin, Effect of ultrasound pre–treatment on adsorbent in dye adsorption compared with ultrasound simultaneous adsorption, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.024>.
- [35] G.D. Reske, B.C. Rosa, L.J. Visioli, G.L. Dotto, F. De Castilhos, Intensification of Ni(II) adsorption in a fixed bed column through subcritical conditions, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 149 (2020) 107863. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107863>.
- [36] Z. Xu, J. Cai, B. Pan, Mathematically modeling fixed–bed adsorption in aqueous systems, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* Vol. 14 (2013) 155–176. <https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029>.
- [37] G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen, A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column, *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2000) 25–43. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>.
- [38] V. Mishra, C. Balomajumder, V.K. Agarwal, Adsorption of Cu (II) on the Surface of Nonconventional Biomass: A Study on Forced Convective Mass Transfer in Packed Bed Column, *J. Waste Manag.* 2013 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2013/632163>.
- [39] M.M. El–nady, N.M. Lotfy, Multivariate geochemical and statistical methods applied to assessment of organic matter potentiality and its correlation with hydrocarbon maturity parameters (Case study: Safir–1x well, North Western Desert, Egypt), *Egypt. J. Pet.* 25 (2016) 555–563. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.12.001>.
- [40] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, Study of Cr (III) biosorption in a fixed–bed column, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 886–893.

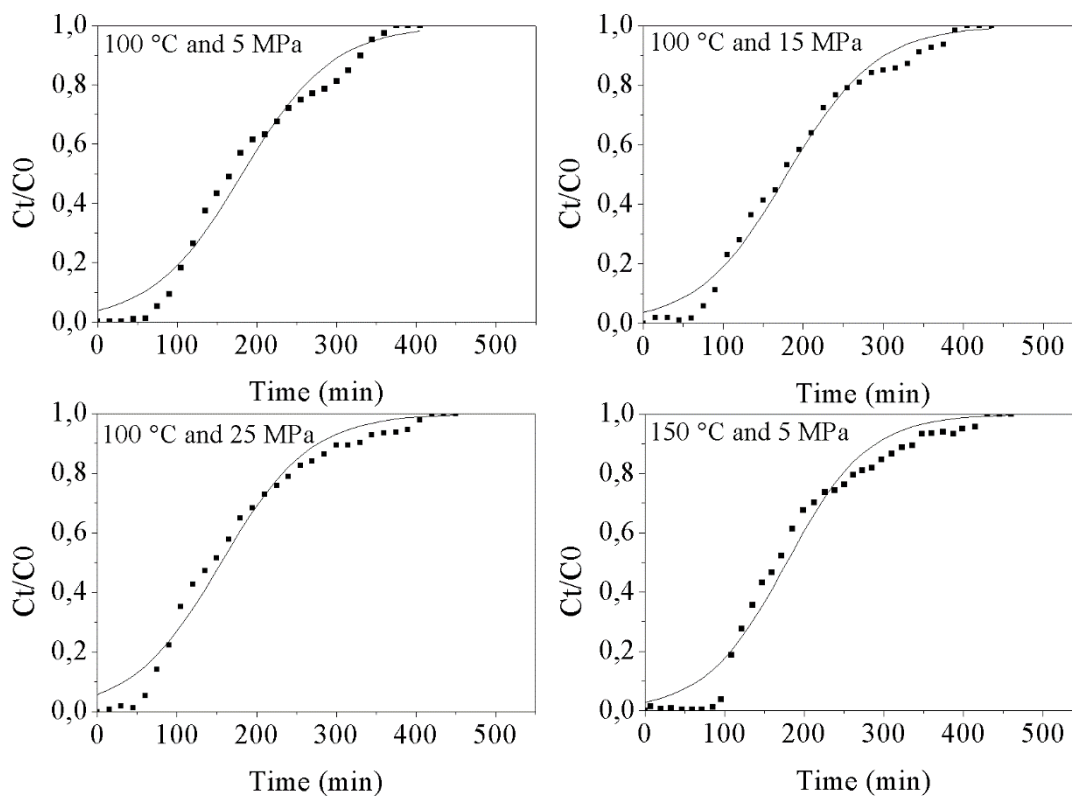


- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082>.
- [41] K.H. Chu, Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart – Adams and Thomas models, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1006–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>.
- [42] D. Brillinger, S. Fienberg, J. Gani, J. Hartigan, K. Krickeberg, *Springer Series in Statistics*, 1985.
- [43] A.D. Dorado, X. Gamisans, C. Valderrama, M. Solé, A. David, X. Gamisans, C. Valderrama, M. Solé, A.D. Dorado, X. Gamisans, C. Valderrama, M.S.O.L. E, Cr ( III ) removal from aqueous solutions : A straightforward model approaching of the adsorption in a fixed–bed column Cr ( III ) removal from aqueous solutions : A straightforward model approaching of the adsorption in a fixed–bed column, *Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 4529 (2014) 179–186. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.838855>.
- [44] H. Bozdogan, Model selection and Akaike’s Information Criterion (AIC): The general theory and its analytical extensions., *Psychometrika.* 52 (1987) 345–370. <https://doi.org/10.1007/BF02294361>.
- [45] Z. Li, G. Luiz, A. Bajahzar, H. Belmabrouk, A. Ben, A. Bonilla–petriciolet, Adsorption of indium ( III ) from aqueous solution on raw, ultrasound– and supercritical–modified chitin : Experimental and theoretical analysis, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 1247–1253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.134>.
- [46] M. Miyahara, S. Iwasaki, T. Kotera, T. Kawamura, M. Okazaki, Measurements of liquid–Phase Adsorption under High Pressure, *J. Colloid Interface Sci.* 170 (1995) 335–339. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1110>.

## 4.2.1 Supplementary data

**Statistical evaluation of mathematical models to predict breakthrough curves of Ni<sup>2+</sup> adsorption in fixed bed column at subcritical conditions**

Gabriel D. Reske, Luiz J. Visioli, Guilherme L. Dotto, Fernanda De Castilhos

Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, Santa Maria,  
RS, Brazil.**Supplementary data**

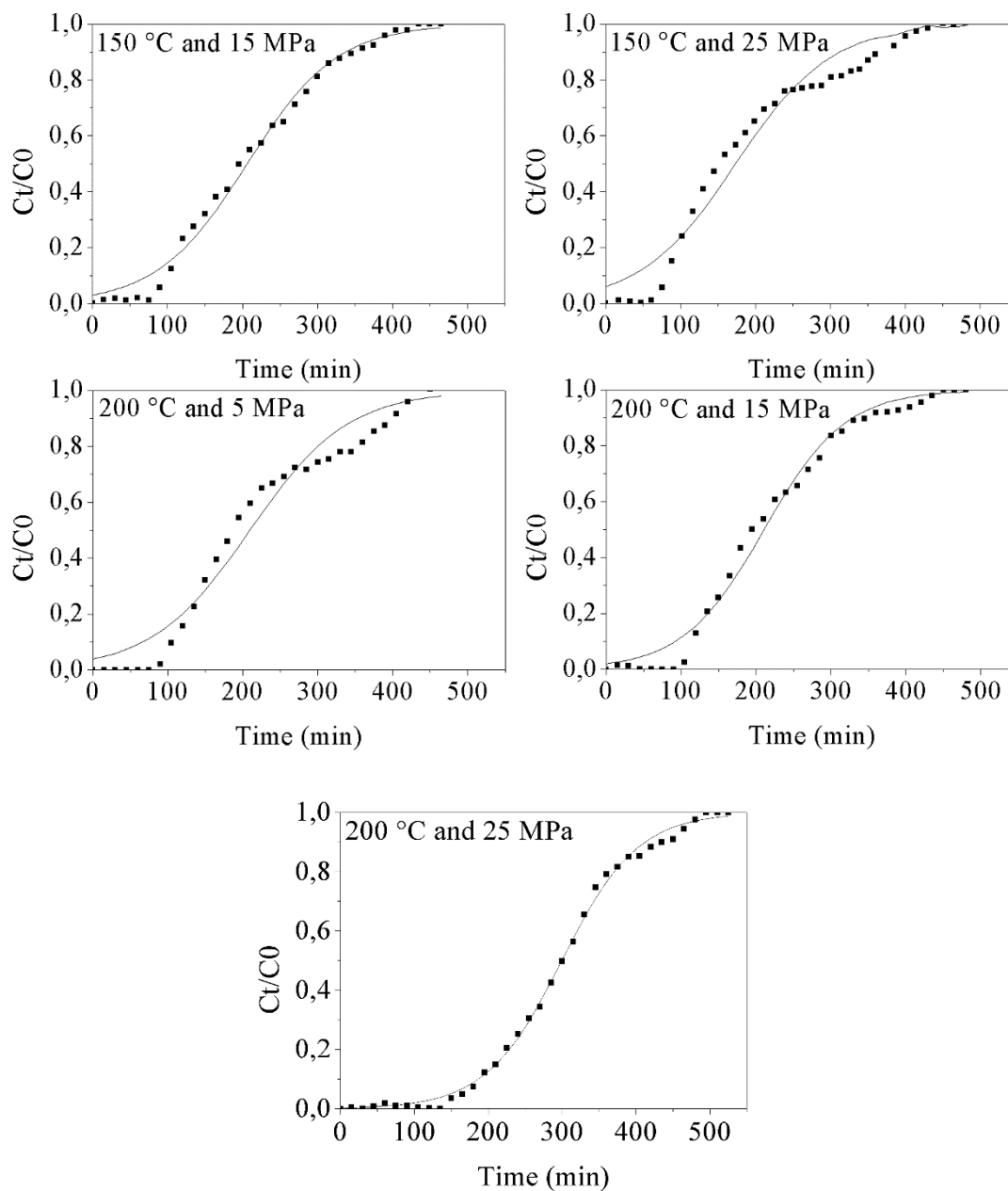
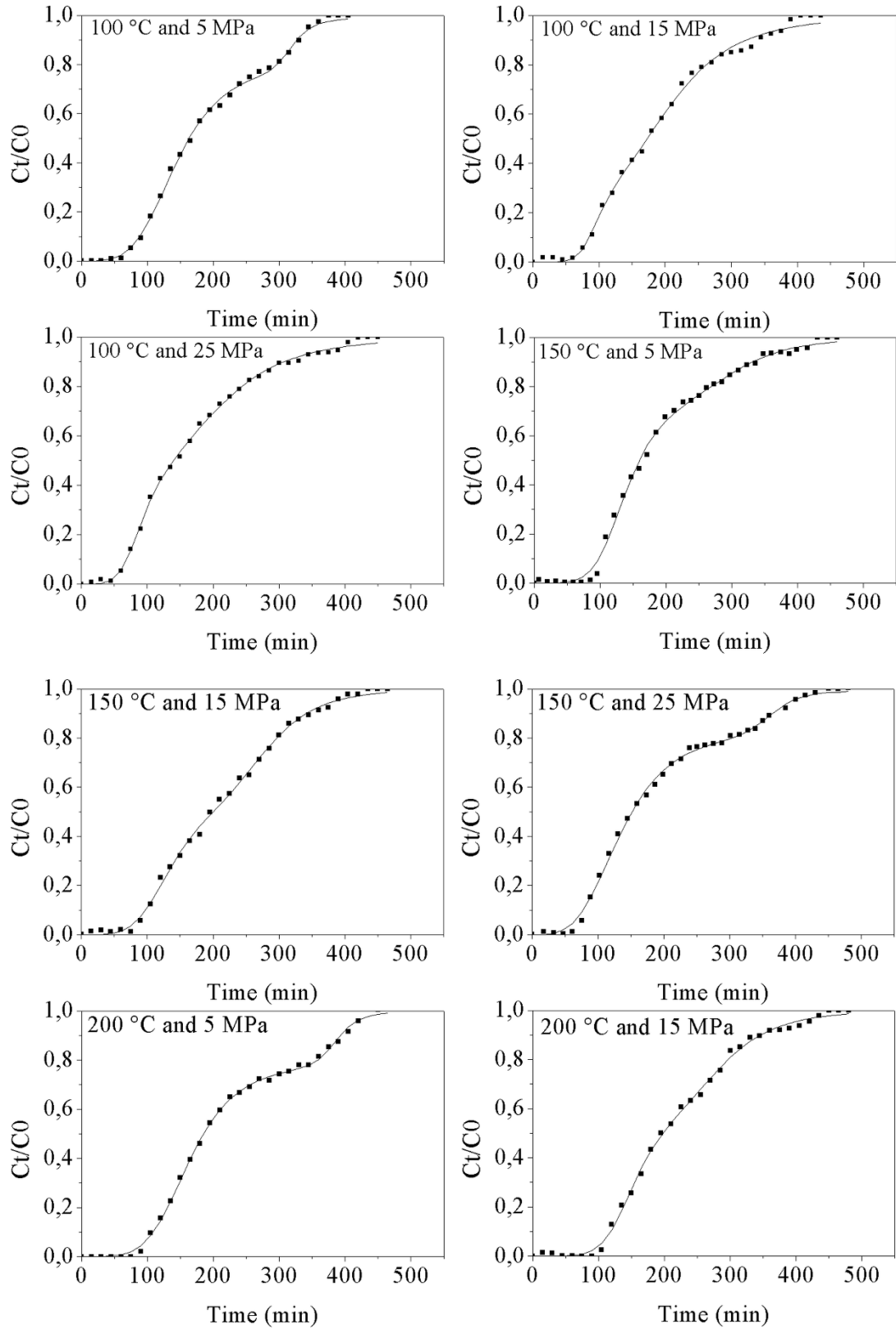


Figure S1: Experimental (■) and predicted (-) breakthrough curves by the Thomas model.



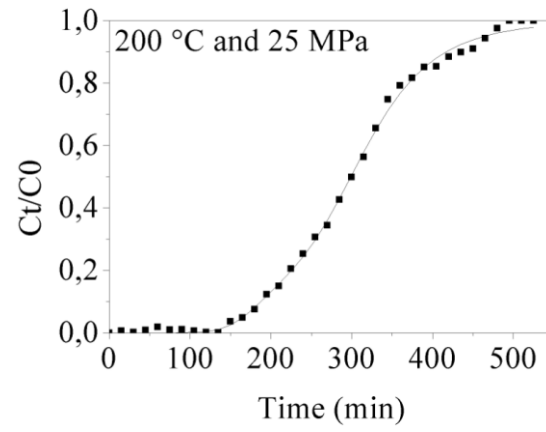


Figure S2: Experimental (■) and predicted (-) breakthrough curves by the Parallel Sigmoidal model.

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A possibilidade de utilização de condições subcríticas como forma alternativa de adsorção de níquel em carvão ativado se apresenta com uma opção de uso. Um aumento significativo no desempenho do processo de adsorção em comparação a técnica em condições convencionais foi obtido sem comprometer a estrutura do adsorvente segundo a caracterização realizada pós adsorção, tendo em vista que o FTIR, DRX e B.E.T. não apontaram mudanças significativas na estrutura e superfície carvão.

Porém sobre a dessorção, uma redução na remoção do adsorvato com o uso da dessorção ácida foi observada para a adsorção em condições mais severas, indicando uma dificuldade maior na remoção do adsorvato sobre o adsorvente pelo emprego destas condições. Ao avaliar as mudanças pós dessorção sobre o carvão, constatou-se uma redução de massa do adsorvente causada pelo ataque do ácido nítrico a sua superfície, assim como a formação de grupos com nitrogênio sobre a superfície do carvão mostradas pela análise FTIR.

Quanto à capacidade adsortiva do carvão, o seu aumento atingiu valores mais significantes a medida que a temperatura subia enquanto a pressão apresentou efeitos variados dependendo das condições utilizadas. A melhor condição experimental foi de 200 °C e 25 MPa, com um acréscimo na capacidade adsortiva de 1,54 mg g<sup>-1</sup> para 6,30 mg g<sup>-1</sup> e uma redução na ZTM de 28,31 cm para 18,71 cm em comparação a adsorção em condições normais. Esta mudança nos parâmetros na curva de ruptura se refletem em um maior tempo de vida útil da coluna.

Para explicar o melhor desempenho no processo de adsorção em leito fixo em condições em elevadas temperaturas e pressões em comparação à adsorção em condições normais, as seguintes hipóteses foram levantadas; mudanças nos sítios ativos, alterações na resistência à transferência de massa e mudanças na dessolvatação dos íons adsorvido promovidas pelas alterações na temperatura e a hipótese do fenômeno da solubilidade dos íons em solução e a compressão líquida serem provenientes da pressão.

Como é bem conhecido, os modelos matemáticos empíricos da literatura são essenciais para o aumento de escala do processo, principalmente em processos contínuos que possuem maior aplicação industrial. Como as curvas de ruptura obtidas experimentalmente apresentaram um desempenho maior em condições pressurizadas do que em condições normais, fez-se necessária uma investigação mais profunda da capacidade dos modelos matemáticos usuais na descrição das curvas nestas condições, por serem não usuais. Assim, vários modelos foram

avaliados nestas condições e verificou-se qual o melhor modelo para descrever a adsorção em condições subcríticas.

Foram empregadas técnicas estatísticas bastante robustas para avaliação dos modelos de adsorção em leito fixo. A discriminação dos modelos foi realizada com o uso de ferramentas estatísticas como o critério de Akaike (AIC), o coeficiente de correlação ( $\rho_{i,j}$ ), uma vez que os modelos no geral ajustaram bem devido ao alto valor apresentado pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Os parâmetros do modelo de Parallel Sigmoidal apresentaram alta correlação paramétrica, que pode estar associada ao fenômeno de sobreparametrização do modelo. Os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram amplos, o que indica uma baixa precisão e confiabilidade nos valores estimados. Além disso, para alguns parâmetros do modelo de Parallel Sigmoidal obteve-se o valor próximo a zero dentro do intervalo de confiança, o que significa que o parâmetro poderia ser nulo ou inexistente no modelo, corroborando a hipótese de sobreparametrização. Os intervalos de confiança dos outros modelos investigados se apresentaram pequenos, garantindo uma confiabilidade nos valores estimados.

Com relação aos valores de AIC, o valor obtido para o modelo de Parallel Sigmoidal foi muito maior do que para os outros dois modelos, que apresentaram, por sua vez, valores próximos. E como o modelo de Dose-response apresentou no geral valores de AIC mais baixos em comparação aos valores para o modelo de Thomas, este foi o mais adequado para o ajuste de adsorção de níquel em carvão nestas condições. Estes resultados mostraram ser necessário um cuidado ao se utilizar modelos matemáticos com muitos parâmetros e que outros critérios estatísticos devem ser avaliados que refletem a qualidade do parâmetro estimado, além da qualidade do ajuste do modelo.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho verificou-se o emprego das condições subcríticas da água na adsorção em leito fixo usando carvão ativado para adsorver  $\text{Ni}^{2+}$ . As caracterizações realizadas (FTIR, DRX e BET) demonstraram que o pré-tratamento melhorou as características para a adsorção, assim como demonstraram que o carvão ativado resistiu bem as condições de alta pressão e temperatura.

Quanto à operação em condições subcríticas, foi encontrada uma melhoria na performance da adsorção com o aumento da temperatura e pressão, com o melhor resultado para as condições de 200 °C e 25 MPa. Nestas condições, foram obtidos capacidade estequiométrica máxima de 6,30 mg g<sup>-1</sup> e zona de transferência de massa de 18,71 cm, resultados muito melhores em comparação às condições normais de adsorção (1,54 mg g<sup>-1</sup> para a capacidade estequiométrica máxima e 28,31 cm para a zona de transferência de massa). Demonstrou-se pelo estudo que o uso das condições subcríticas se mostrou favorável para intensificar o processo de adsorção com a possibilidade de dessorção do material com uma redução dos valores de dessorção em comparação a condição normal, atingindo o pior valor para a condição de 200 °C e 25 Mpa (36,60 %).

O uso dos modelos matemáticos de adsorção nessas condições também foi investigado na adsorção de leito fixo em condições subcríticas pelos modelos de BDST, Yoon-Nelson, Thomas, Dose-Response e Paralellal Sigmoidal. Os melhores valores de  $R^2$  ( $R^2 \geq 0,997$ ) e de função objetivo foram encontrados para o modelo de Parallel Sigmoidal; porém, constatou-se que tais valores se devem a sobre parametrização deste modelo, apontada pela alto intervalo de confiança e correlação de seus parâmetros. Com base nestes critérios e critério de Akaike, o modelo mais adequado na descrição da adsorção foi o modelo de Dose-response com o melhor AIC de ( $\text{AIC} \leq -67,28$ ), um intervalo de confiança de seus parâmetros estreito, uma baixa Fobj e correlação paramétrica. Os resultados deste trabalho mostraram que os modelos comumente usados em condições normais também podem ser usados para descrever essas curvas em condições de alta temperatura e pressão e que o modelo de Dose-response se mostrou o mais apto para sua descrição.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que o uso de fluidos subcríticos apresentou grande potencial como uma nova técnica de intensificação de processos de adsorção. Cabe ressaltar, entretanto, que outros estudos sobre o aproveitamento do material adsorvente e uma análise econômica são ainda necessários para complementar o presente trabalho.



### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Investigar o mecanismo de transferência de massa para o adsorvente nas condições desenvolvidas neste trabalho;
- Investigar a influência de múltiplos metais para adsorção nessas condições.
- Investigar a viabilidade econômica do processo.

## REFERÊNCIAS

- ABAS, S. N. A. et al. Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: a review. **World Applied Sciences Journal**, v. 28, n. 11, p. 1518-1530, 2013.
- ALI, I; ASIM, M; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.
- ALVAREZ, P. M. et al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. **Water research**, v. 38, n. 8, p. 2155-2165, 2004.
- ANASTOPOULOS, I; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, 2016.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2005. Toxicological profile for nickel. U.S. **Department of Health and Human Services Public Health Service**. Atlanta, Geórgia. 397pp. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=245&tid=44>> Acesso em: 26 de dez. de 2019.
- BARRETO, R. C. **Simulação de propriedades estruturais e eletrônicas de agregados, líquidos regulares e supercríticos**. Tese (Doutorado em Ciências), USP, São Paulo. 2010.
- BERTAZZOLI, R. et al. **Processos Eletroquímicos Para O Tratamento De Efluentes Aquosos Contendo Metais Pesados**, 2002. Depositante: Universidade Estadual de Campinas. BR n. 0003424. Depósito: 26 fev. 2002. Concessão: aberto.
- BREITBACH, M; BATHEN, D; SCHMIDT-TRAUB, H. Effect of ultrasound on adsorption and desorption processes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 22, p. 5635-5646, 2003.
- CALVETE, T. **Casca de pinhão in natura e carvão ativo: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. Tese (Doutorado em Química), UFRGS, Porto Alegre. 2011.
- CAMPORRO, A. et al. Regeneration of an activated carbon bed exhausted by industrial phenolic wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 37, n. 1, p. 207-214, 1994.
- CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), UFPR, Curitiba. 2013.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. E.; SINNOTT, R. K. Heat transfer equipment. **Chemical Engineering**, v. 6, p. 511-587, 1985.
- DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.

- DO, D. D. et al. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial college press, 1998.
- DOTTO, G. L. et al. Fixed bed adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 100, p. 302-310, 2015a.
- DOTTO, G. L. et al. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of colloid and interface science**, v. 446, p. 133-140, 2015b.
- DOTTO, G. L. et al. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt adsorption. **Journal of hazardous materials**, v. 295, p. 29-36, 2015c.
- DUBIN, M. M. Adsorption equations for activate carbons with inhomogeneous microporous structures. **Carbon**, v. 17, p. 505-506, 1979
- FERRO-GARCIA, M. A. et al. Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols. **Carbon**, v. 31, n. 6, p. 857-863, 1993.
- FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental-Reget**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
- FOIS, E. S.; SPRIK, M.; PARRINELLO, M. Properties of supercritical water: an ab initio simulation. **Chemical physics letters**, v. 223, n. 5-6, p. 411-415, 1994.
- FRANCO, D. S. P. et al. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 2, p. 296-305, 2017.
- GATHITU, B. B.; CHEN, W.; MCCLURE, M. Effects of coal interaction with supercritical CO<sub>2</sub>: physical structure. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 10, p. 5024-5034, 2009.
- GEANKOPOLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. Prentice-Hall International, 1993.
- GOMIDE, R. Operações unitárias, operações com sistemas sólidos granulares. **Separações Mecânicas**. v. 3., 1980.
- GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- HAMDAOUI, O. Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2-3, p. 737-746, 2009.
- HU, Y. et al. Supercritical water gasification of biomass model compounds: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, p. 109529, 2020.

OLIVEIRA, J. P. de. Níquel. AZEVEDO, A.; CHASIN, AAM **Metais: gerenciamento da toxicidade**, São Paulo: Atheneu, p. 127-142, 2003.

SCHNEIDER, E. D. et al. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), CECE, Toledo. 2008.

SIVARAJASEKAR, N. et al. Optimization, equilibrium and kinetic studies on ibuprofen removal onto microwave assisted—activated Aegle marmelos correa fruit shell. **Desalin Water Treat**, v. 84, p. 48-58, 2017.

SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of surface and colloid science. **Taylor and Francis Group**, LLC, 2006.

THEODORO, P. S. et al. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria galvânica**, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UNIOESTE, Toledo. 2010.

THOMAS, H.C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system, **Journal of American Chemical society. Soc**, v. 66, p. 1466–1664, 1944.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003.

YU, Q.; FAN, L.; LI, J. A novel process for asparagus polyphenols utilization by ultrasound assisted adsorption and desorption using resins. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34 p. 104920, 2019.