

INFLUENCE OF ADSORBENTS ON REMOVAL OF COPPER IONS FROM WASTEWATER USING ADSORPTION AND ION EXCHANGE PROCESSES

INFLUENȚA ADSORBANȚILOR LA ÎNDEPĂRTAREA IONILOR DE CUPRU DIN APELE UZATE UTILIZÂND PROCESELE DE ADSORBȚIE ȘI SCHIMB IONIC

Andreia MOLEA*, Andreea SURCHEA, Violeta POPESCU

*Technical University of Cluj-Napoca, Faculty of Materials and Environmental Engineering,
Department of Physics and Chemistry, 103-105 Muncii Ave, Cluj-Napoca, Romania*

Abstract: In this paper, the influence of adsorbent materials for removal of copper ions from wastewater using both adsorption and ion exchange processes has been determined. Activated carbon and resin were used as adsorbent materials. Firstly, copper solution with concentration between 25 and 500 mg/L were prepared. The concentration of the copper ions as a function of time was monitored by UV-Vis spectroscopy, using a calibration curve of copper. Also, the sorption capacities, efficiency of the process and adsorption isotherms, respectively, were determined. The results showed that with the increase of the copper solutions concentration, the capacity of the adsorbent materials for the removal of copper decreased. The removal efficiency was 44% for the sample with concentration of 25 mg/L adsorbed on activated carbon and 100% for the same concentration of copper, but in this case adsorbed on the resin. The Langmuir, Freundlich and BET isotherms were determined. Based on the results, the mathematical model which described the adsorption process for copper on activated carbon was found to be the BET isotherm, while using resin as adsorbent material, the Freundlich isotherm seem to describe the adsorption process.

Keywords: activated carbon, adsorbents, adsorption isotherms, resin, sorption capacity, wastewater.

1. Introduction

Nowadays, the world is facing water crisis due to lacking of clean drinking water. With the fast development of various industries, a huge quantity of wastewater has been produced from industrial processes and was discharged into soils and water systems. Wastewater usually contains many pollutants such as cationic and anionic ions, oil and organics, which have toxic effects on ecosystems [1].

Rezumat: În lucrarea de față, s-a fost studiat influența materialelor adsorbante pentru îndepărtarea ionilor de cupru din apele uzate utilizând metodele de adsorbție și schimb ionic. Ca și materiale adsorbante s-au utilizat cărbunele activ și rășina schimbătoare de ioni. Pentru început, au fost preparate soluții de sulfat de cupru cu concentrații cuprinse între 25 și 500 mg/L. Cu ajutorul spectrometrului UV-Vis s-a determinat concentrația ionilor de cupru în funcție de timp utilizând curba de calibrare a cuprului. De asemenea, s-a fost determinat capacitatea de adsorbție a materialelor, eficiența procesului și izotermele de adsorbție. Rezultatele obținute au indicat faptul că odată cu creșterea concentrației soluțiilor de cupru, capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante pentru îndepărtarea cuprului scade. Eficiența procesului de reținere a ionilor de cupru pe cărbune activ a fost de 44% pentru proba de concentrație 25 mg/L și de 100% pentru procesul de reținere a ionilor de cupru pe rășină pentru proba cu aceeași concentrație. Au fost determinate izotermele Langmuir, Freundlich și BET. Pe baza rezultatelor obținute, modelul matematic care descrie procesul de adsorbție a cuprului pe cărbune activ este izoterma BET, iar în cazul utilizării rășinii ca material adsorbant, procesul de adsorbție este descris de izoterma Freundlich.

Cuvinte cheie: adsorbanti, ape uzate, capacitatea de adsorbție, cărbune activ, izoterme de adsorbție.

1. Introducere

În prezent, lumea se confruntă cu o criză datorită deficitului de apă potabilă. Prin dezvoltarea rapidă a diferitelor industrii, a rezultat o cantitate importantă de apă uzată, aceasta fiind deversată în soluri și sistemele de alimentare cu apă. Apa uzată conține, de obicei, foarte mulți poluanți, cum ar fi ioni cationici sau anionici, produși petrolieri sau substanțe organice, care au efecte nocive asupra ecosistemelor [1].

Among the contaminants present in industrial waste, heavy metals receive considerable attention from scientists due to their toxic nature and the adverse effects of metals on the receiving water bodies. Unlike most organic pollutants, heavy metals are usually refractory and are not easily degraded [2, 3]. Because heavy metals don't decomposed into non-toxic products, their concentrations should be reduced to acceptable levels before disposal into the environment [3, 4].

Some of the methods that are being widely used for removing of heavy metals from wastewater are reverse osmosis, evaporation and membrane filtration. Many of these methods have drawbacks such as high costs associated with the installation, operation and sludge disposal, and some of them are not appropriate for small scale industries [3, 5]. Furthermore, the identification of cost-effective methods for the removal of heavy metals at low concentrations represents a difficult challenge [3, 6]. In this regard, the adsorption process is highly effective and economical [3, 7]. For this reason, the study of adsorption has grown significantly in recent years, leading to research on the development and optimization of increasingly selective adsorbents [3].

Activated carbon is currently considered as a universal adsorbent for removing pollutants from contaminated water due to its high surface area, high adsorption capacity, fast kinetics and relatively easy regeneration [3, 8].

On the other hand, as a cost-effective method, ion exchange process normally involves low-cost materials and convenient operations, and it has been proved to be very effective for removing heavy metals from aqueous solutions, particular for treating water with low concentration of heavy metals. Many studies have shown the superiority of ion exchange resins for metal ions removal or separation from aqueous solutions [9-14]. Wastewater management is a topic with highly interest because industrial wastewater can cause serious damage to the environment and also human health. Therefore, it is important to find an economical method of wastewater treatment in order to protect the environment and human health. The method must be low cost, be easy to use, high efficiency and easy to present integrated industrial scale. In our studies, activated carbon and resin were used as adsorbent materials for removal of copper ions from solution.

Dintre contaminanții prezenți în deșeurile industriale, cercetătorii acordă o atenție deosebită metalelor grele datorită toxicității lor și al efectelor secundare pe care acestea le au în corpul uman. Spre deosebire de majoritatea poluanților organici, metalele grele sunt de obicei persistente și nu pot fi descompuse ușor [2, 3]. Deoarece metalele grele nu pot fi descompuse în produși lipsiți de toxicitate, concentrațiile lor ar trebui reduse la nivele acceptabile înainte de a fi evacuate în mediu [3, 4].

Câteva dintre metodele utilizate pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate sunt osmoza inversă, evaporarea și filtrarea prin membrane. Multe din aceste metode prezintă unele dezavantaje cum ar fi costuri ridicate asociate instalațiilor, operării și eliminării nămolurilor, iar unele din aceste metode nu sunt adecvate industriilor la scară mică [3, 5]. Mai mult decât atât, identificarea metodelor eficiente din punct de vedere al costurilor pentru îndepărtarea metalelor grele la concentrații mici reprezintă o provocare dificilă [3, 6]. În această privință, procesul de adsorbție prezintă o eficiență ridicată și costuri reduse [3, 7]. Din acest motiv, studiul privind procesele de adsorbție a crescut semnificativ în ultimii ani, ceea ce conduce la direcții de cercetare cu privire la dezvoltarea și optimizarea adsorbanților și a proprietăților selective ale acestora [3].

Cărbunele activ este în prezent considerat a fi un adsorbant universal pentru îndepărtarea poluanților din apele contaminate datorită suprafeței mari, a capacității mari de adsorbție, a cineticii rapide și a regenerării relativ rapide a acestuia [3, 8].

Pe de altă parte, ca și o metodă eficientă din punct de vedere al costurilor, procesul de schimb ionic implică utilizarea unor materiale ieftine și operații convenabile, și s-a demonstrat că este o metodă foarte eficientă pentru îndepărtarea metalelor grele din soluții apoase, în special pentru tratarea apelor cu concentrații reduse de metale grele. Numeroase studii au arătat superioritatea rășinii schimbătoare de ioni pentru îndepărtarea sau separarea ionilor metalici din soluții apoase [9-14]. Managementul apelor uzate este un subiect de interes general deoarece apa uzată industrială poate cauza prejudicii grave atât mediului cât și sănătății umane. Prin urmare, este importantă găsirea unei metode economice pentru tratarea apelor uzate cu scopul de a proteja mediul și sănătatea umană. Metoda trebuie să aibă costuri reduse, să fie ușor de utilizat, să prezinte eficiență ridicată și să fie ușor de integrat la scară industrială. În cercetările noastre, cărbunele activ și rășina au fost utilizate ca materiale adsorbante pentru îndepărtarea ionilor de cupru din soluții de sulfat de cupru.

2. Materials and methods

2.1 Adsorbents and solutions

The activated carbon was provided by the company Titolchimica S.R.L., Romania. According to data provided by the company, the activated carbon has a surface area $> 1100 \text{ m}^2/\text{g}$. Before the experiments, activated carbon has been regenerated at 110°C for 2h followed by slow cooling at room temperature. Vionit CS-3 cationic exchange resin has been also used in these studies. Prior utilization, the resin was regenerated with HCl 1M followed by washing with distilled water until disposal of the effluent acidity.

2.2 Batch adsorption experiments

In order to study the adsorption of copper ions on activated carbon and ion exchange resin, copper solutions with 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 125 mg/L, 250 mg/L and 500 mg/L concentrations, in presence of buffer ammonia solution, were prepared. From the prepared solutions, a volume of 50 ml has been placed in contact with 1g adsorbent material, namely with activated carbon and resin, and stirred for 20 seconds. The concentration of copper ions removal on adsorbent materials as a function of time has been monitored by UV-Vis spectroscopy based on a calibration curve of copper. The concentrations of solutions were analyzed at 15, 45, 105, 165, 225 and 285 minutes. Based on the results, the sorption capacity, efficiency and adsorption isotherms were determined.

The sorption capacities of the adsorbent materials were calculated with the formula [15]:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \text{ [mg/g]} \quad (1)$$

where: q_e represents the adsorption capacity [mg/g], C_0 – the initial concentration of copper solutions [mg/L], C_e - the concentration of copper solution at equilibrium [mg/L], m – adsorbent mass [g], V – the volume of copper solution [ml].

The efficiency of the removal of copper ions from solution, after adsorption process, has been calculated with formula [15]:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100[\%] \quad (2)$$

2. Materiale și metode

2.1 Adsorbantii și soluțiile

Cărbunele activ a fost furnizat de către compania Titolchimica S.R.L., Romania. Potrivit specificațiilor tehnice, cărbunele activ are o suprafață $>1100 \text{ m}^2/\text{g}$. Anterior experimentelor, cărbunele activ a fost regenerat la 110°C timp de 2h, urmat de o răcire lentă în exsicator, la temperatura camerei. De asemenea, în cadrul studiilor a fost utilizată rășina cationit Vionit CS-3. Rășina a fost regenerată în soluție de HCl 1M, urmată de spălarea cu apă distilată până la eliminarea acidității efluentului.

2.2 Experimentele realizate prin metoda discontinuă de adsorbție "batch"

Cu scopul de a studia adsorbția ionilor de cupru pe cărbune activ și pe rășina schimbătoare de ioni, s-au preparat soluții de sulfat de cupru cu concentrații de 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 125 mg/L, 250 mg/L și 500 mg/L, în prezență de soluție amoniacală tampon. Din soluțiile preparate s-a luat un volum de 50 ml care s-a pus în contact cu 1 g de material adsorbant, respectiv cărbune activ și rășină și s-a agitat timp de 20 secunde. Concentrația ionilor de Cu^{2+} în funcție de timp a fost monitorizată cu ajutorul spectrometrului UV-Viz, utilizând curba de calibrare a sulfatului de cupru realizată anterior măsurătorilor. Concentrația soluțiilor a fost analizată la 15, 45, 105, 165, 225 și respectiv 285 minute. Pe baza rezultatelor obținute au fost determinate capacitatea de adsorbție, eficiența procesului de adsorbție și izotermele de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante a fost calculată cu formula [15]:

unde: q_e reprezintă capacitatea de adsorbție pe unitate de adsorbant [mg/g], C_0 – concentrația ionilor de cupru înainte de adsorbție [mg/L], C_e - concentrația ionilor de cupru la echilibru [mg/L], m – masa de adsorbant [g], V – volumul de soluție de cupru luat pentru analiză [ml].

Eficiența procesului de adsorbție a ionilor de cupru din soluție s-a calculat conform formulei [15]:

where: η represents the efficiency of adsorption process [%], C_0 - the initial concentration of copper solutions [mg/L], C_t - the concentration of copper solution at a certain time [mg/L].

The Langmuir (Equation 3), Freundlich (Equation 5) and BET (Equation 6) adsorption isotherms were determined and by linear fitting of the points, the isotherms parameters were calculated [16,17]:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m \cdot K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

where: q_e represents adsorption capacity [mg/g], C_e - the concentration of copper solution at equilibrium [mg/L], K_L - the Langmuir equilibrium constant, q_m - the maximum adsorption capacity to form the monomolecular layer [mg/g]. By graphical representation of $1/q_e$ as a function of $1/C_e$, K_L and q_m constants were calculated from the slope and intercept, respectively [16]. Also, the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a dimensionless equilibrium parameter, R_L . The parameter R_L can be calculated using the formula [18,19]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

where: K_L is the Langmuir constant and C_0 - the initial concentration of copper solutions [mg/L].

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (5)$$

where: q_e represents adsorption capacity at equilibrium [mg/g], C_e - concentration of copper solution at equilibrium [mg/L], K_F and n - Freundlich constants which were determined from the intercept and slope of the graphical representation of $\log q_e$ vs. $\log C_e$ [16].

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) \cdot q_e} = \frac{K_B - 1}{K_B \cdot Q_0} \cdot \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{K_B \cdot Q_0} \quad (6)$$

where: C_e represents concentration of copper solution at equilibrium [mg/L], C_s - saturation concentration of copper solution [mg/L], q_e - adsorption capacity at equilibrium [mg/g], K_B - BET constant, Q_0 - the maximum adsorption capacity to form the monomolecular layer [mg/g]. By graphical representation of $C_e/(C_s - C_e)q_e$ vs. C_e/C_s , the BET constant were calculated from the intercept and slope, respectively [17].

unde: η - reprezintă eficiența procesului de adsorbție [%], C_0 - concentrația inițială a soluției de sulfat de cupru [mg/L], iar C_t - concentrația soluției de sulfat de cupru la un anumit timp [mg/L].

Au fost determinate izotermele de adsorbție Langmuir (Ecuția 3), Freundlich (Ecuția 5) și BET (Ecuția 6) iar prin liniarizarea punctelor s-au calculat constantele izotermelor [16, 17]:

unde: q_e reprezintă capacitatea de adsorbție [mg/g], C_e - concentrația poluantului la echilibru [mg/L], K_L - constanta de echilibru Langmuir, q_m - capacitatea maximă de adsorbție pentru formare stratului monomolecular [mg/g]. Prin reprezentarea grafică a $1/q_e$ în funcție de $1/C_e$ se determină coeficienții izotermei Langmuir, respectiv K_L și q_m din panta drepte și ordonata la origine [16]. Izoterma Langmuir poate fi exprimată în termenii unui parametru adimensional de echilibru, R_L . Parametrul R_L poate fi calculat utilizând formula [18,19]:

unde: K_L reprezintă constanta de echilibru Langmuir și C_0 - concentrația inițială a soluției de sulfat de cupru [mg/L].

unde: q_e reprezintă capacitatea de adsorbție [mg/g], C_e - concentrația poluantului la echilibru [mg/L], K_F și n - constantele izotermei Freundlich care au fost determinate din panta drepte și ordonata la origine prin reprezentarea grafică a $\log q_e$ în funcție de $\log C_e$ [16].

unde: C_e este concentrația poluantului la echilibru [mg/L], C_s - concentrația poluantului la saturare [mg/L], q_e - capacitatea de adsorbție [mg/g], K_B - constanta BET ce depinde de energia interacțiunilor cu suprafața adsorbantului, Q_0 - capacitatea max. de adsorbție pentru formarea stratului monomolecular [mg/g]. Prin reprezentarea grafică a $C_e/(C_s - C_e)q_e$ în funcție de C_e/C_s se determină constantele BET, respectiv K_B și Q_0 din ordonata la origine și panta drepte [17].

3. Rezultate și discuții

In Figure 1 is presented the concentration of copper ions from the solutions adsorbed on activated carbon (a) and ion exchange resin (b), respectively as a function of time. It can be observed that the adsorption process acquired much faster on ion exchange resin than on activated carbon due to the higher activation energy for ion exchange than physic-sorption on activated carbon.

The concentration of copper ions adsorbed on activated carbon slowly decreases with the increase of initial metal concentration (Figure 1 (a)). This fact is attributed with the decreased of the number of the activated site. At low concentration of metal ions, the adsorption process is much faster due to the number of available active sites which are much greater than the amount of metal ions [3]. In Figure 1 (b) it can be observed that at low initial concentration of Cu^{2+} (25 mg/L) after 120 min all the copper ions have been adsorbed on resin.

3. Results and discussions

În Figura 1 se prezintă concentrația ionilor de cupru adsorbiți pe cărbunele activ (a) și pe rășina schimbătoare de ioni (b) în funcție de timp. Se poate observa faptul că procesul de adsorbție decurge mult mai rapid pe rășina schimbătoare de ioni decât pe cărbunele activ fapt datorat energiei de activare mai mare în cazul utilizării rășinii decât adsorbția fizică pe cărbunele activ.

Concentrația ionilor de cupru adsorbiți pe cărbunele activ scade odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de cupru (Figura 1 (a)). Acest lucru se datorează scăderii numărului de centrii activi la suprafața adsorbantului. La concentrații mici de ioni metalici, procesul de adsorbție decurge mult mai rapid datorită numărului de centrii activi disponibili la suprafață, care este mult mai mare decât cantitatea de ioni metalici [3]. În Figura 1 (b) se poate observa faptul că pentru proba ce conține cupru cu concentrația de 25 mg/L, după 120 de minute toți ionii de cupru au fost reținuți pe rășină.

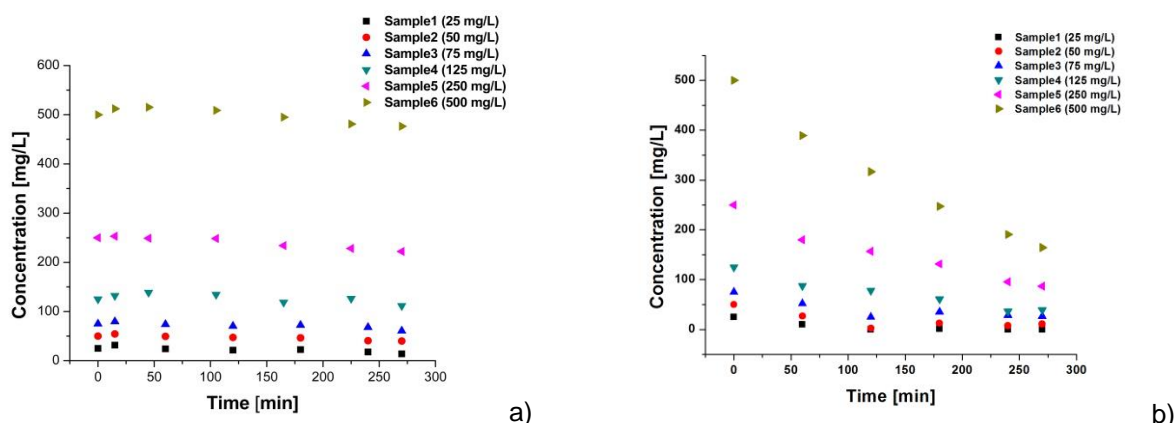


Figure 1. The concentration of copper ions adsorbed on (a) activated carbon and (b) ion exchange resin as a function of time.

The sorption capacity of activated carbon and resin is presented in Figure 2. The values of sorption capacity on activated carbon increase from 550 mg/g for the sample with 25 mg/L Cu^{2+} to 1130 mg/g for the sample with 500 mg/L Cu^{2+} .

For the resin the sorption capacity was 1240 mg/g for the sample with 25 mg/L Cu^{2+} and 16472 mg/g for the sample with 500 mg/L Cu^{2+} .

The sorption capacity on resin was higher compared with activated carbon.

În Fig. 2 se prezintă capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ și a rășinii schimbătoare de ioni. Valorile capacității de adsorbție a cărbunelui activ cresc de la 550 mg/g pentru proba de concentrație 25 mg/L Cu^{2+} până la 1130 mg/g pentru proba de concentrație 500 mg/L Cu^{2+} .

În cazul rășinii, capacitatea de adsorbție a fost de 1240 mg/g pentru proba cu concentrație de 25 mg/L Cu^{2+} iar pentru proba cu concentrație de 500 mg/L Cu^{2+} capacitatea de adsorbție a fost de 16472 mg/g. Capacitatea de adsorbție a fost mai mare pe rășina schimbătoare de ioni decât pe cărbunele activ.

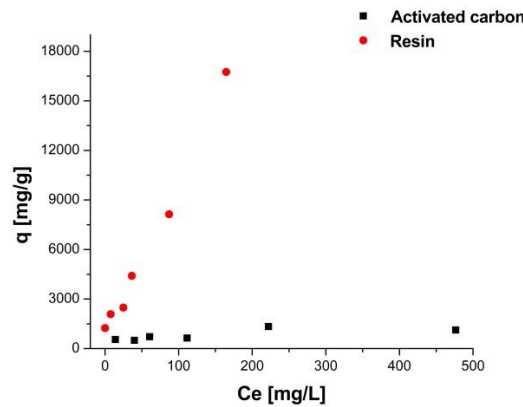
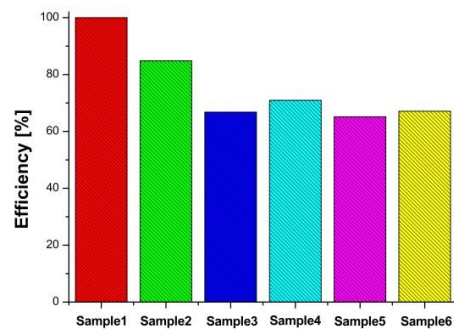
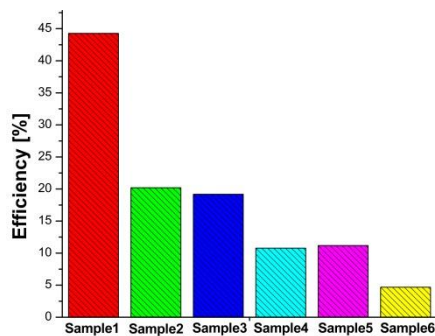


Figure 2. Sorption capacity of copper ions on activated carbon and ion exchange resin

The removal efficiency of copper ions on activated carbon was 44% for the sample which contains 25 mg/L Cu^{2+} and decrease to 5% for the sample which contains 500 mg/L Cu^{2+} (Figure 3). For resin sample the efficiency was 100% at low concentration of Cu^{2+} from solution (25 mg/L) and decrease to 65% for the sample with 500 mg/L Cu^{2+} . The results confirm the fact that at high concentrations, the adsorption sites reach saturation and the process efficiency decreased.

Eficiența de reținere a ionilor de cupru pe cărbune activ a fost de 44% pentru proba ce conține 25 mg/L Cu^{2+} și scade până la 5% pentru proba ce conține 500 mg/L Cu^{2+} (Figura 3). În cazul rășinii, eficiența a fost de 100% la concentrații mici de Cu^{2+} (25 mg/L) și scade până la 65% pentru proba de concentrație 500 mg/L Cu^{2+} . Rezultatele confirmă faptul că la concentrații mari, centrul activi ai adsorbantului se ocupă în totalitate iar eficiența procesului scade.



a)

b)

Figure 3. Removal efficiency of copper ions on (a) activated carbon and (b) ion exchange resin.

Figure 4 presents the Langmuir, Freundlich and BET isotherms for adsorption process of copper from solution on activated carbon and for ion exchange process on resin. For the system activated carbon/copper solutions, the BET isotherm model provided a higher linear correlation coefficient (R^2) compared to the Langmuir and Freundlich models. BET constant depends on the energy of interaction with the adsorbent surface and Q_0 represents the maximum adsorption capacity for formation of monomolecular layer. Correlating the isotherm data with sorption capacity has been observed that the maximum value of adsorption capacity for formation of the monomolecular layer was 1338 mg/g, and BET constant was 1266 mg/g, respectively. The

Fig. 4 prezintă izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și BET a cuprului din soluții pe cărbunele activ și pe rășină. Pentru sistemul cărbune activ/soluții de cupru, cu ajutorul modelului matematic al izotermei BET s-a obținut un coeficient de corelație mai mare (R^2) comparativ cu modelele matematice ale izotermelor Langmuir și Freundlich. Constantele izotermei BET depind de energia de interacțiune cu suprafața adsorbantului iar Q_0 reprezintă capacitatea maximă de adsorbție pentru formarea stratului monomolecular. Corelând rezultatele izotermelor cu cele ale capacității de adsorbție, s-a observat faptul că valoarea maximă a capacității de adsorbție pentru formarea stratului monomolecular a fost 1338 mg/g, respectiv 1266 mg/g pentru constanta BET.

difference between the values is due to the fact that active sites on the surface of adsorbent did not have a uniform distribution and adsorbent surface may have some defects.

For the system resin/copper solutions the highest value of the correlation coefficients was for the Freundlich isotherm. The Freundlich constants, i.e. n and K_F were found to be 1.44 and 387.569, respectively. According with Zabihia et al [20] the values of the Freundlich constant n , between 1 and 10 represent beneficial adsorption. A smaller value of n indicates better adsorption and formation of relatively strong bond between adsorbate and adsorbent, respectively [20].

Diferența dintre valori se datorează distribuției neuniforme a centrilor activi pe suprafața adsorbantului și posibilelor defecte pe suprafața acestuia.

Pentru sistemul rășină/soluții de cupru cea mai mare valoare a coeficientului de corelație s-a obținut pentru izoterma Freundlich. Pentru constantele izotermei Freundlich, respectiv n și K_F s-au obținut valorile 1,44 și 387,569 L/g. Zabihia și colaboratorii [20] consideră că valorile cuprinse între 1 și 10 ale constantei n ale izotermei Freundlich reprezintă o adsorbție benefică. O valoare mai mică a constantei n indică o adsorbție mai bună și formarea unei legături puternice între adsorbat și adsorbant [20].

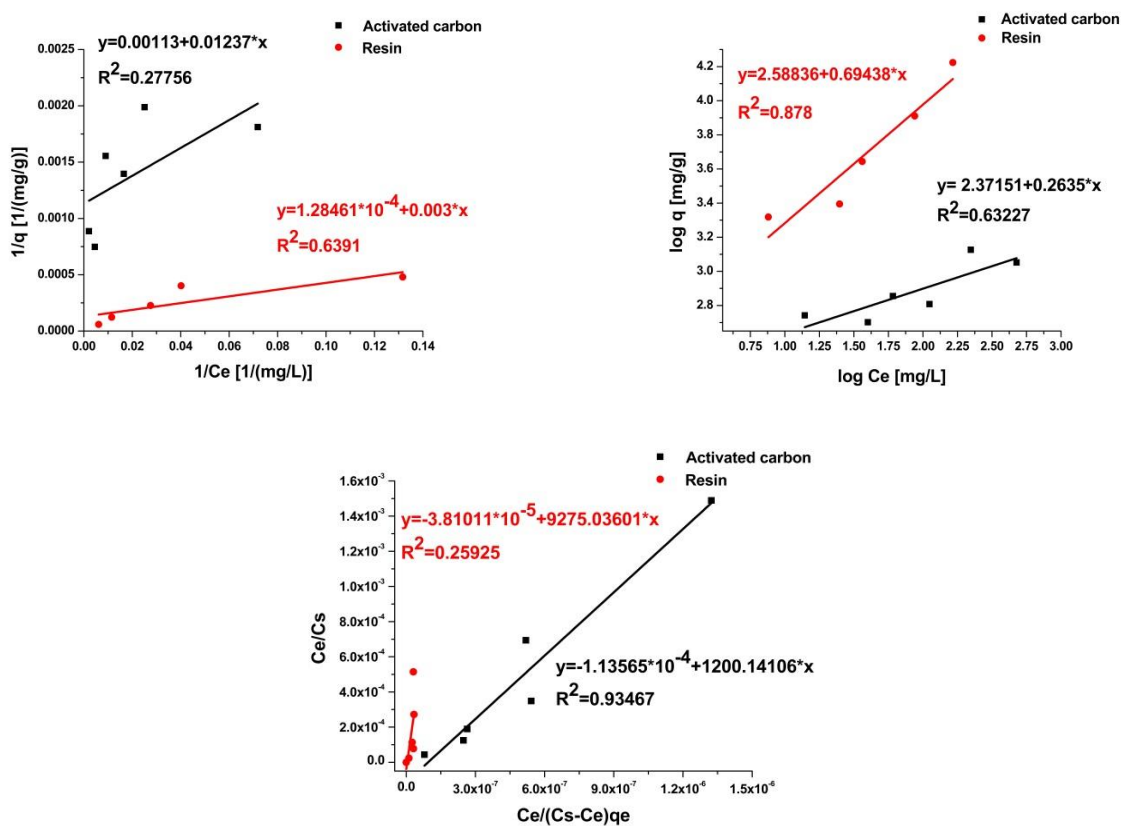


Figure 4. Langmuir, Freundlich and BET isotherms.

Table 1.

Calculated parameters of Langmuir, Freundlich and BET isotherms

Langmuir		Freundlich		BET	
Activated carbon/copper solutions	Resin/copper solutions	Activated carbon/copper solutions	Resin/copper solutions	Activated carbon/copper solutions	Resin/copper solutions
$q_m = 884.955$ [mg/g]	$q_m = 7784.463$ [mg/g]	$K_F = 235.23$ [L/g]	$K_F = 387.56$ [L/g]	$K_B = -10.5678 \cdot 10^{-6}$	$K_B = 1.0243$
$K_L = 0.091$ [1/mg]	$K_L = 0.042$ [1/mg]	$n = 3.795$	$n = 1.4401$	$Q_0 = 833.235 \cdot 10^{-6}$ [mg/g]	$Q_0 = 2.562 \cdot 10^{-6}$ [mg/g]
$R_L = 0.021$	$R_L = 0.047$				

The monolayer adsorption capacity, q_m , calculated from Langmuir model is 884.955 mg/g for the system activated carbon/cooper solutions and 7784.463 mg/g for the system resin/cooper solutions. The value of separation factor indicates the type of the isotherm and the nature of the adsorption process [16,18].

Considering the R_L value, adsorption can be unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) or irreversible ($R_L = 0$) [18,19]. In our case, the R_L value was found to be 0.021 for the system activated carbon/cooper solutions and 0.047 for the system resin/cooper solutions and confirmed that prepared activated carbon and resin shows favorable adsorption of cooper ions.

After the wastewater treatment by adsorption process, the copper ions can be collected and reused in the industry [21].

3. Conclusions

This studies were oriented on adsorption of copper ions on different adsorbents (activated carbon and resin), method which presents low cost, easy to use, high efficiency and easy to be integrated at industrial scale. The experimental data showed that ion exchange resin is more efficient in removal of copper ions from aqueous solutions than adsorption on activated carbon due to the higher activation energy of ion exchange process than physical adsorption on activated carbon.

With increasing of copper ions concentration in the solution and maintaining the same amount of adsorbent, the amount of copper ions adsorbed decreases due to occupation of active sites, thereby reducing the adsorption capacity of the activated carbon. For sample with concentration of 25 mg/L cooper solution, adsorption capacity was 500 mg/g and increases to 1127 mg/g for the sample with concentration of 500 mg/L solution.

The removal efficiency of the copper ions on the activated carbon decreases from 44% for the sample which contain 25 mg/L copper ions to 5% for the sample which contain 500mg/L copper and the process acquired after BET isotherm model.

Capacitatea de adsorbție a stratului monomolecular, q_m , calculat din modelul matematic al izotermei Langmuir este de 884,955 mg/g pentru sistemul cărbune activ/soluții de cupru și de 7784,463 mg/g pentru sistemul rășină/soluții de cupru. Valoarea factorului de separare indică tipul și natura izotermei procesului de adsorbție [16, 18].

Considerând valoarea constantei R_L , adsorbția poate fi nefavorabilă ($R_L > 1$), liniară ($R_L = 1$), favorabilă ($0 < R_L < 1$) sau ireversibilă ($R_L = 0$) [18, 19]. În cazul nostru, valoarea constantei R_L este 0,021 pentru sistemul cărbune activ/soluții de cupru și 0,047 pentru sistemul rășină/soluții de cupru, confirmând faptul că rășina și cărbunele activ prezintă o adsorbție favorabilă a ionilor de cupru.

După tratarea apelor uzate, ionii de cupru pot fi colectați și reutilizați în industrie [21]

3. Concluzii

Cercetările realizate au fost orientate spre adsorbția ionilor de cupru pe diferiți adsorbantți (cărbune activ și rășină), o metodă ce prezintă costuri reduse, este ușor de utilizat, are eficiență ridicată și este ușor de integrat la scară industrială. Datele experimentale au arătat faptul că rășina schimbătoare de ioni este mult mai eficientă la îndepărtarea ionilor de cupru din soluții apoase decât adsorbția pe cărbunele activ, datorită energiei de activare mai mare a procesului de schimb ionic decât cea de adsorbție fizică pe cărbunele activ.

Odată cu creșterea concentrației ionilor de cupru din soluție și menținerea aceleiași cantități de adsorbant, cantitatea de ioni de cupru adsorbiți scade datorită ocupării centrilor activi de pe suprafața adsorbantului, reducând astfel capacitatea de adsorbție al cărbunelui activ. Pentru proba cu concentrația de 25 mg/L, capacitatea de adsorbție a fost de 500 mg/g și crește până la 1127 mg/g pentru proba cu concentrația 500 mg/L.

Eficiența de reținere a ionilor de cupru pe cărbunele activ scade de la 44% pentru proba ce conține 25 mg/L ioni de cupru până la 5% pentru proba ce conține 500 mg/L ioni de cupru și procesul decurge conform modelului matematic al izotermei BET.

The results regarding ion exchange using cationic resin showed that at low concentrations of copper ions the entire amount of copper ions was retained on the resin after 120 minutes.

The removal efficiency of the copper ions on the resin was 100% for sample with 25 mg/L concentration and decrease to 65% for the sample with concentration of 500 mg/L and the process acquired after Freundlich isotherm model.

Rezultatele obținute în cazul utilizării rășinii cationit au arătat faptul că la concentrații mici de ioni de cupru, întreaga cantitate de ioni de cupru a fost reținută de către rășină după 120 minute.

Eficiența de reținere a ionilor de cupru a fost de 100% pentru proba cu concentrația de 25 mg/L și a scăzut până la 65% pentru proba cu concentrația de 500 mg/L, procesul fiind descris de modelul matematic al izotermei Freundlich.

References

- [1] Wang S., Peng Y., *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 11–24.
- [2] Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S., *Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell*, *J. Colloid Interface Science* 279 (2004) 307-313.
- [3] Cechinel M.A.P., Ulson de Souza S.M.A.G., Ulson de Souza A.A., *Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone*, *Journal of Cleaner Production* (2013) 1-8.
- [4] Sulaymon A.H., Abid B.A., Al-Najar J.A., *Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers*, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 647-653.
- [5] Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M., *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone*, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518-1521.
- [6] Cordero B., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E., *Biosorption of Cadmium by Fucus spiralis*, *Environ. Chem.* 1 (2004) 180-187.
- [7] Fu F., Wang Q., *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407-418.
- [8] Sathishkumar P., Arulkumar M., Palvannan M., *Utilization of agro-industrial waste Jatropha curcas pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR)*, *J. Clean. Prod.* 22 (2012) 67-75.
- [9] Xiong C., Feng Y., Yao C., Shen C., *Removal of Co(II) from aqueous solutions by NKC-9 strong acid resin*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 1141-1147.
- [10] Xiong C., Yao C., *Study on the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by NKC-9 resin*, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 815-820.
- [11] Xiong C., Yao C., Wang L., Ke J., *Adsorption behavior of Cd(II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin*, *Hydrometallurgy* 98 (2009) 318-324.
- [12] Dizge N., Keskinler B., Barlas H., *Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin*, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 915-926.
- [13] 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* 161 (2009) 737-746.
- [14] Abo-Farha S.A., Abdel-Aal A.Y., Ashour I.A., Garamon S.E., *Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100*, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 190-194.
- [15] Sun Y., Fang Q., Dong J., Cheng X., Xu J., *Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III)*, *Desalination* 277 (2011) 121–127.
- [16] Momcilovic M., Purenovic M., Bojic A., Zarubica A., Randelovic M., *Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon*, *Desalination* 276 (2011) 53–59.
- [17] Kamari A., Wan Ngah W.S., Liew L.K., *Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption*, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 296–302.
- [18] Mosneag S.C., Popescu V., Neamtu C., Borodi G., *Study on the removal of nitrate in groundwater from Capus, Cluj county by natural zeolite of Mirsid and granular activated carbon*, *Desalination and Water Treatment* (2014) doi: 10.1080/19443994.2014.967730.
- [19] Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Theodore Vermeulen, *Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions*, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 5(2) (1966) 212–223.

- [20] Zabihi M., Haghghi Asl A., Ahmadpour A., *Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell*, Journal of Hazardous Materials (2010).
- [21] Salanță O.C., Soporan V.F., Bungărdean M.C., Potra F.L., Recycling of copper castings industry, *Ingineria Mediului și Antreprenoriatul Dezvoltării Durabile* 3 (2014) 39-46.