
INFLUENCE OF OPERATING PARAMETERS ON THE Cr(VI) REDUCTION BY Nzvi

Martin Stojchevski

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius” in Skopje, N. Macedonia,
martin@tmf.ukim.edu.mk

Stefan Kuvendziev

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius” in Skopje, N. Macedonia,
stefan@tmf.ukim.edu.mk

Katerina Atkovska

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius” in Skopje, N. Macedonia,
kburevska@tmf.ukim.edu.mk

Erhan Mustafa

Inkohem D.O.O., Skopje, N. Macedonia, erhanmustafa1978@gmail.com

Mirko Marinkovski

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius” in Skopje, N. Macedonia,
mirko@tmf.ukim.edu.mk

Kiril Lisichkov

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius” in Skopje, N. Macedonia,
lkiril@tmf.ukim.edu.mk

Abstract: Groundwater contamination with hexavalent chromium is a significant and long-term threat to the environment and human health, as Cr(VI) is a persistent, mobile, toxic, and carcinogenic pollutant. Reducing Cr(VI) to the less toxic Cr(III) is a crucial step in its efficient removal from the aqueous solution. This study successfully used nano zero-valent iron (nZVI) for Cr(VI) reduction in an aqueous solution. The results showed that the studied material is an efficient, low-cost, and environmentally friendly solution for the remediation of contaminated groundwater. The influence of two operating parameters on the Cr(VI) reduction was studied, to develop a mathematical model and optimize the process using response surface methodology (RSM). The utilized model accurately predicted the studied response, with $R=0.9759$, $R^2=0.9524$ и $MAE=0.06387$. The analysis showed that the contact time, the initial nZVI concentration, and their interaction positively influence the Cr(VI) reduction, while the contact time-squared and the initial nZVI concentration-squared have a negative influence. The optimal reduction of Cr(VI) was achieved at a contact time of 300 min and an initial nZVI concentration of 79 mg/l.

Keywords: Cr(VI) reduction, nano zero-valent iron (nZVI), influence of operating parameters, optimization.

ВЛИЈАНИЕ НА ОПЕРАТИВНИ ПАРАМЕТРИ ВРЗ РЕДУКЦИЈАТА НА Cr(VI) СО nZVI

Мартин Стојчевски

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”-Скопје, С. Македонија,
martin@tmf.ukim.edu.mk

Стефан Кувенциев

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”-Скопје, С. Македонија,
stefan@tmf.ukim.edu.mk

Катерина Атковска

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”-Скопје, С. Македонија,
kburevska@tmf.ukim.edu.mk

Ерхан Мустафа

Инкохем Д.О.О., Скопје, С. Македонија, erhanmustafa1978@gmail.com

Мирко Маринковски

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет “Св. Кирил и Методиј”-Скопје, С. Македонија,
mirko@tmf.ukim.edu.mk

измена, мембранска сепарација, електрохемиски методи и биолошки третман (Irshad et al., 2023; Karimi-Maleh et al., 2021). Сепак, повеќето методи имаат ограничена примена во отстранувањето на Cr(VI) од подземни води. Во изминатата деценија, нулавалентното нанојелезо (nZVI) интензивно се користи за отстранување на загадувачи од контаминирани води, вклучително и Cr(VI) (Li et al., 2024). Употребата на nZVI за третман на подземни води контаминирани со Cr(VI) претставува ефикасно и еколошки прифатливо решение (Němeček et al., 2016). Меѓутоа, отстранувањето на Cr(VI) со nZVI е сложен процес, во кој се вклучени неколку механизми и истиот зависи од голем број на процесни параметри (Gao et al., 2022).

Во оваа студија, nZVI е применето за редукција на Cr(VI) во моделни водни раствори. Студирано е влијанието на времето на контакт и почетната концентрација на nZVI врз ефикасноста на процесот, со цел развој на математички модел и оптимизација на процесот на отстранување на Cr(VI) од водни раствори, преку негова редукција до Cr(III).

2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

Нулавалентно нанојелезо (nZVI) е применето за редукција на Cr(VI) во водни раствори. За таа цел е подготвен моделен воден раствор на шестовалентен хром со почетна концентрација од 2 mg/l и волумен од 2000 ml, со користење на стандарден раствор на хромати и дејонизирана вода. Почетната pH вредност на растворот е подесена на 7. Подготвениот раствор е префрлен во стаклена лабораториска чаша со работен волумен од 2000 ml и мешан со брзина на мешање од 1000 min⁻¹ при температура од 20°C. За изведување на експериментите и мешање на растворот е користена магнетна мешалка. Во подготвениот растворот е додадено нулавалентно нанојелезо со почетна концентрација од 20, 40, 60 или 80 mg/l. При дефинирано време на контакт, од реакционата смеса се земани примероци со волумен од 6 ml и истите се филтрирани низ филтер хартија со големина на пори од 0.22 μm. Во исфилтрираните примероци е додаден раствор од 1.5-дифенилкарбазид, согласно со стандарден метод (1.14758.0001) за фотометриско определување на Cr(VI) во раствори (Supelco, Chromate test (chromium VI) method, Spectroquant). За квантитативно определување на Cr(VI) во примероците е користен UV/Vis спектрофотометар (Spectroquant Prove 600). Мерењета се изведени на бранова должина од 540 nm со користење на кварцни кивети со должина на патот кој го минува електромагнетното зрачење од 10 и 50 mm, во зависност од концентрацијата на Cr(VI). Ефикасноста на процесот на редукција на Cr(VI) со nZVI е следена преку односот на концентрација на Cr(VI) во дадено време t и почетната концентрација на Cr(VI), односно:

$$E = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

каде: E [l] е ефикасност на процесот, C₀ [mg/l] е почетна концентрација на Cr(VI) и C [mg/l] е концентрација на Cr(VI) при време на контакт t [min].

За определување на влијанието на истражуваните оперативни параметри и нивната интеракција врз следениот одзив, како и за генерирање на математички модел и негова визуализација е применет методот на одзивна површина (RSM). Моделот е развиен во софтверскиот пакет Statgraphic Centurion XV. Експериментално добиените резултати за ефикасноста на процесот на редукција на Cr(VI) со nZVI во водни раствори, се фитувани со користење на полиномната равенка. Бидејќи е неопходно да се определи критична точка на следениот одзив, користена е полиномна равенка од втор ред со квадратни членови:

$$U_{C/C_0} = \beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 C_{nZVI} + \beta_3 t^2 + \beta_4 C_{nZVI}^2 + \beta_5 t C_{nZVI} \quad (2)$$

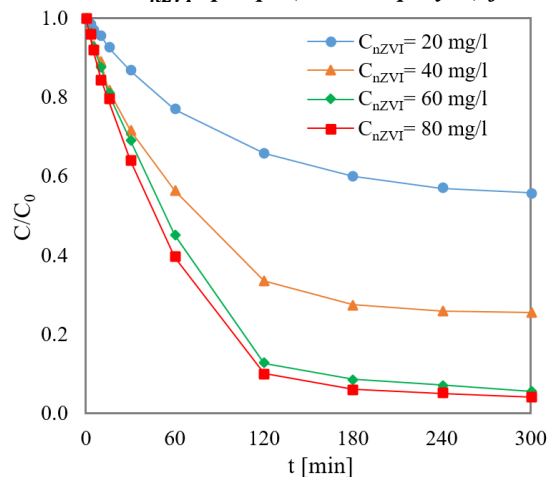
каде: U_{C/C₀} [l] е предвиден одзив или излезна вредност за ефикасноста на процесот на редукција, t [min] е време на контакт, C_{nZVI} [mg/l] е почетна концентрација на нулавалентно нанојелезо, β₀, β₁, β₂, β₃, β₄ и β₅ [l] се регресивни коефициенти. За определување на адекватноста на развиениот математички модел е користена дескриптивна статистика која ги вклучува: коефициент на корелација (R), коефициент на детерминација (R²) и средна апсолутна грешка (MAE).

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Редукцијата на Cr(VI) во водни раствори со примена на нулавалентно нанојелезо (nZVI) е процес кој зависи од голем број на параметри, како што се: време на контакт, температура, pH вредност на водниот раствор, почетна концентрација на Cr(VI), почетна концентрација на nZVI, реолошки својства на флуидот, физички и хемиски својства на употребеното нулавалентно нанојелезо итн. Определувањето на нивното влијание врз процесот на редукција, преку развој и примена на статистички модели и техники, од инженерска гледна точка е од круциално значење. Во ова истражување е следено влијанието на времето на контакт (t) и почетната концентрација на нулавалентно нанојелезо (C_{nZVI}) врз односот на концентрација на Cr(VI) во

дадено време t и почетната концентрација на Cr(VI) (C/C_0), при останати константни работни параметри и тоа: почетна концентрација на Cr(VI) од 2 mg/l , температура од 20°C , почетна pH на растворот од 7.0 и брзина на мешање од 1000 min^{-1} . Експериментално добиените резултати се прикажани на слика 1. Добиените резултати покажуваат дека со зголемување на времето на контакт во интервал од $0\text{-}120 \text{ min}$, количеството на редуциран шестовалентен хром се зголемува значително. Во временски интервал од 120 до 240 min , истиот се зголемува со помал интензитет, а после 240 min се влегува во рамнотежна состојба. Додека пак, вредноста на C/C_0 значително се намалува, односно ефикасноста на процесот на редукција значително се зголемува, со зголемување на почетната концентрација на nZVI во опсег од 20 до 60 mg/l . При зголемувања на C_{nZVI} од 60 на 80 mg/l , незначително се намалува вредноста на C/C_0 .

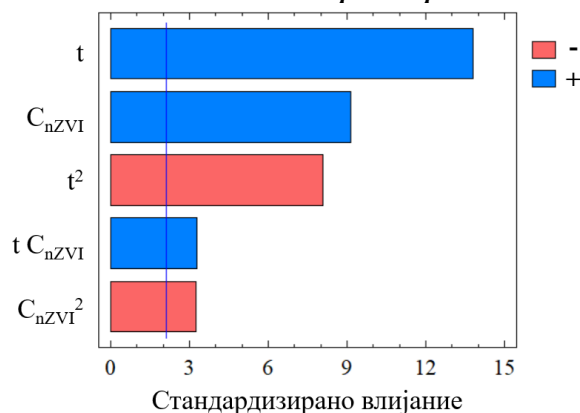
Слика 1. Влијание на t и C_{nZVI} врз процесот на редукција на Cr(VI) со nZVI



Извор: авторите

За анализа на влијанието на независно менуваните оперативни параметри (t и C_{nZVI}) врз следениот одзив (C/C_0), развој на математички модел на предвидување, негова визуализација, како и определување на оптималниот регион на процесот на редукција на Cr(VI) со nZVI , користен е методот на одзивна површина (RSM). Како независни променливи во експерименталниот дизајн се користени вредностите за времето на контакт во интервал од $0\text{-}300 \text{ min}$ и почетната концентрација на nZVI во опсег од $20\text{-}80 \text{ mg/l}$. Додека пак, како зависна променлива односно одзив се користени експериментално добиените вредности за C/C_0 . Влијанието на t и C_{nZVI} врз C/C_0 е прикажано на креираниот Pareto chart со $\alpha=0.05$ (слика 2).

Слика 2. Стандардизирано влијание на оперативните параметри врз процесот на редукција на Cr(VI) со nZVI во водни раствори



Извор: авторите

Прикажаниот графикон покажува дека времето на контакт (t) има најголемо и позитивно влијание врз редукцијата на Cr(VI) со nZVI во водни раствори. Дополнително, почетната концентрација на nZVI (C_{nZVI}) и

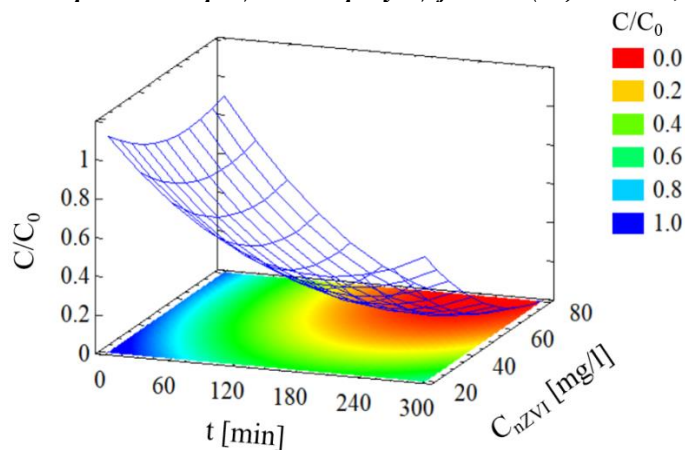
интеракцијата помеѓу t и C_{nZVI} имаат позитивно влијание, додека времето на квадрат (t^2) и почетната концентрација на нулавалентно наножељезо на квадрат (C_{nZVI}^2), влијаат негативно врз процесот на редукција. Сите фактори имаат статистички значајно влијание врз одзивот (C/C_0), односно имаат P-вредност помала од 0.05.

Зависноста на C/C_0 од t и C_{nZVI} при дефинирани константи работни параметри, математички е опишана со следната равенката:

$$y_{C/C_0} = 1.40357 - 0.0057 t - 0.0172 C_{nZVI} + 0.00002 t^2 + 0.00014 C_{nZVI}^2 - 0.00002 t C_{nZVI} \quad (3)$$

Врз основа на креираниот математички модел, создадена е тродимензионална одзивна површина (слика 3). Одзивната површина ја прикажува предвидената математичка зависност на C/C_0 од времето на контакт и почетната концентрација на nZVI. Од математичкиот модел и одзивната површина може да се констатира дека оптимална вредност од 0.005 за C/C_0 се постигнува при време на контакт од 300 min и почетна концентрација на nZVI од 79 mg/l. Оваа вредност е еквивалентна на концентрација на Cr(VI) во водниот раствор од 10 $\mu\text{g/l}$, што е во согласност со пропишаната Уредбата за класификација на водите (Службен весник на Република Македонија, бр. 18, 1999) за максимално дозволена концентрација на Cr(VI) во класа I, односно класа многу чиста вода.

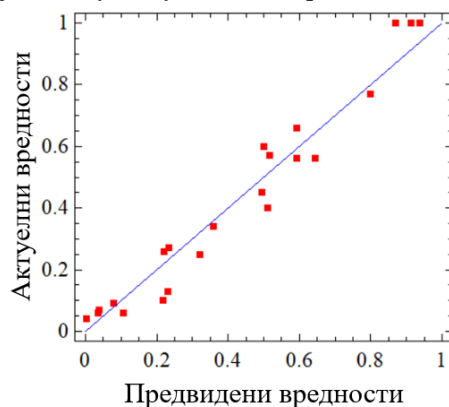
Слика 3. Одзивна површина за процесот на редукција на Cr(VI) со nZVI, $C/C_0 = f(t, C_{nZVI})$



Извор: авторите

На слика 4 е прикажана корелацијата помеѓу експериментално добиените вредности за C/C_0 и вредностите генерирани од моделот.

Слика 4. Корелација помеѓу актуелните и предвидените вредности за C/C_0



Извор: авторите

Резултатите покажуваат дека најголемиот дел од точките се блиску до референтната линија, што покажува дека математичкиот модел соодветно ја дефинира зависноста на одзивот од независно менуваните оперативни параметри. Математичкиот модел обезбеди адекватно фитирање на резултатите со $R=0.9759$, $R^2=0.9524$ и $MAE=0.06387$.

4. ЗАКЛУЧОК

Нулавалентно наножелезо (nZVI) успешно е применето за редуција на токсичен шестовалентен хром во водни раствори. Следено е влијанието на времето на контакт и почетната концентрација на nZVI врз процесот на редуција. Метод на одзивна површина (RSM) е применет за дефинирање на влијанието на студираниите оперативни параметри врз следениот одзив, како и за креирање на математички модел и оптимизирање на процесот. Статистичката анализа покажа дека времето на контакт, почетната концентрација на nZVI и нивната интеракција имаат позитивно статистичко значајно влијание врз одзивот, додека времето на квадрат и почетната концентрација на nZVI на квадрат влијаат негативно врз процесот на редуција. Моделот го предвиде процесот на редуција на Cr(VI) со висок коефициент на корелација (R) од 0.9759, коефициент на детерминација (R^2) од 0.9524 и мала средна апсолутна грешка ($MAE=0.06387$). Развиениот модел покажа дека оптимална вредност за концентрација на Cr(VI) во моделните водни раствори од 10 $\mu\text{g/l}$ се постигнува при време на контакт од 300 min и почетна концентрација на nZVI од 79 mg/l. Истиот може да се примени при реална апликација на nZVI во ремедијација на подземни води контаминирани со Cr(VI).

РЕФЕРЕНЦИ

- Amanambu, A. C., Obarein, O. A., Mossa, J., Li, L., Ayeni, S. S., Balogun, O., Oyebamiji, A., & Ochege, F. U. (2020). Groundwater system and climate change: Present status and future considerations. *Journal of Hydrology*, 589.
- Apte, A. D., Tare, V., & Bose, P. (2006). Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2–3).
- Ferguson, G., McIntosh, J. C., Warr, O., Sherwood Lollar, B., Ballentine, C. J., Famiglietti, J. S., Kim, J. H., Michalski, J. R., Mustard, J. F., Tarnas, J., & McDonnell, J. J. (2021). Crustal Groundwater Volumes Greater Than Previously Thought. *Geophysical Research Letters*, 48(16).
- Gao, Y., Yang, X., Lu, X., Li, M., Wang, L., & Wang, Y. (2022). Kinetics and Mechanisms of Cr(VI) Removal by nZVI: Influencing Parameters and Modification. *Catalysts*, 12(9).
- Georgaki, M. N., Charalambous, M., Kazakis, N., Talias, M. A., Georgakis, C., Papamitsou, T., & Mytilaki, C. (2023). Chromium in Water and Carcinogenic Human Health Risk. *Environments - MDPI*, 10(2).
- Irshad, M. A., Sattar, S., Nawaz, R., Al-Hussain, S. A., Rizwan, M., Bukhari, A., Waseem, M., Irfan, A., Inam, A., & Zaki, M. E. A. (2023). Enhancing chromium removal and recovery from industrial wastewater using sustainable and efficient nanomaterial: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 263.
- Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Ghanbari, S., Orooji, Y., Tanhaei, B., Karimi, F., Alizadeh, M., Rouhi, J., Fu, L., & Sillanpää, M. (2021). Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 329.
- Li, S., Li, L., & Zhang, W. (2024). Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) for Heavy Metal Wastewater Treatment: A Perspective. *Engineering*, 36.
- Llamas, R., Back, W., & Margat, J. (1992). Groundwater Use: Equilibrium Between Social Benefits And Potential Environmental Costs. *Applied Hydrogeology*, 1(2).
- Madramootoo, C. A. (2012). Sustainable groundwater use in agriculture. *Irrigation and Drainage*, 61.
- Němeček, J., Pokorný, P., Lhotský, O., Knytl, V., Najmanová, P., Steinová, J., Černík, M., Filipová, A., Filip, J., & Cajthaml, T. (2016). Combined nano-biotechnology for in-situ remediation of mixed contamination of groundwater by hexavalent chromium and chlorinated solvents. *Science of the Total Environment*, 563-564.
- Pariser, H. H., Backeberg, N. R., Masson, O. C. M., & Bedder, J. C. M. (2018). Changing nickel and chromium stainless steel markets - A review. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 118(6).
- Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F. J., & Passino, R. (1998). The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(9).
- Sawicka, E., Jurkowska, K., & Piwowar, A. (2021). Chromium (III) and chromium (VI) as important players in the induction of genotoxicity – Current view. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 28(1).
- Sharma, P., Singh, S. P., Parakh, S. K., & Tong, Y. W. (2022). Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction. *Bioengineered*, 13(3).
- Sueker, J. K. (1964). Chromium. *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide*.

- Tan, C., & Liu, H. (2023). Inhibition of Hexavalent Chromium Release from Drinking Water Distribution Systems: Effects of Water Chemistry-Based Corrosion Control Strategies. *Environmental Science and Technology*, 57(47).
- Tumolo, M., Ancona, V., de Paola, D., Losacco, D., Campanale, C., Massarelli, C., & Uricchio, V. F. (2020). Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(15).