

---

## ADSORPTION OF Cr(VI) IONS BY GREEN INORGANIC SORBENT: KINETIC STUDY

**Kiril Lisichkov**

Ss. Cyril and Methodius University in Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, North Macedonia, [lkiril@tmf.ukim.edu.mk](mailto:lkiril@tmf.ukim.edu.mk)

**Hamdije Memedi**

Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Tetovo, Tetovo, North Macedonia, [hamdije.memedi@unite.edu.mk](mailto:hamdije.memedi@unite.edu.mk)

**Katerina Atkovska**

Ss. Cyril and Methodius University in Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, North Macedonia, [kburevska@tmf.ukim.edu.mk](mailto:kburevska@tmf.ukim.edu.mk)

**Abstract:** Among the various heavy metals that appear as the most toxic pollutant of wastewater, chromium is included. The toxic effect of chromium is correlated with its valence. Hexavalent chromium Cr(VI), is toxic to all forms of life and is considered a major pollutant. The focus of this paper is the removal of Cr(VI) ions from real systems using natural mineral raw materials as adsorbent and studying the adsorption kinetics of these systems. These investigations were performed in a batch glass reactor with a working volume of 2l, at room temperature and a constant stirring speed of 400 rpm using a magnetic stirrer, while the equilibrium and kinetics of the studied process were monitored. In order to define the kinetics of the investigated trepel - Cr(VI) system, the following models were applied: pseudo II order model and the Elovic model. It was found that the best results in terms of describing the kinetics of the adsorption process are given by the pseudo-II order model for a reversible reaction, where the correlation coefficients ( $R^2$ ) range from 0.99 to 1.

**Keywords:** clayey diatomite, Cr(VI), adsorption, kinetics

## АДСОРПЦИЈА НА Cr(VI) ЈОНИ СО ПРИМЕНА НА ЗЕЛЕН НЕОРГАНСКИ СОРБЕНТ: СТУДИРАЊЕ НА КИНЕТИКА

**Кирил Лисичков**

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, [lkiril@tmf.ukim.edu.mk](mailto:lkiril@tmf.ukim.edu.mk)

**Хамдије Мемеди**

Природно-математички факултет, Универзитет во Тетово, [hamdije.memedi@unite.edu.mk](mailto:hamdije.memedi@unite.edu.mk)

**Катерина Атковска**

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, [kburevska@tmf.ukim.edu.mk](mailto:kburevska@tmf.ukim.edu.mk)

**Апстракт:** Меѓу различните метали од типот на тешки метали кои се јавуваат, како најтоксичен загадувач на отпадните води се вбројува хромот. Токсичното дејство на хромот е во корелација со неговата валентност. Шествалентниот хром, Cr(VI), е токсичен за сите форми на живот и се смета за главен загадувач. Фокусот на овој труд е отстранување на Cr(VI) јоните од водни системи употребувајќи природна минерална суровина како атсорбент и студирање на атсорпционата кинетиката на овие системи. Овие испитувања се изведени во шаржен стаклен реактор со работен волумен од 2l, на собна температура и константна вредност на брзина на мешање од 400 грт на магнетна мешалка. При овие услови на работа следени се атсорпционата рамнотежа и атсорпционата кинетика на анализираниот процес. Со цел одредување на соодветниот кинетички модел за испитуваните системи трепел - Cr(VI), применети се следниве модели: модел на реакција од псевдо-II ред и моделот по Elovic. При тоа, кај сите анализирани системи, кинетичкиот модел од псевдо-II ред даде најдобро совпаѓање со експерименталните податоци и тоа со коефициенти на корелација ( $R^2$ ) повисоки од 0,99.

**Клучни зборови:** трепел, Cr(VI), атсорпција, кинетика

## 1. ВОВЕД

Индустриските отпадни води, канализацијата и отпадот се главните фактори за контаминирање на почвата и животната средина во целина. Најголем дел од индустриите испуштаат отпадни води кои содржат отровни материји, во реките, без соодветен третман. Загадувањето на животната средина, особено од тешките метали и минерали во отпадните води, е најсериозен проблем во сите поголеми градови. Многу често контаминацијата на подземните води е предизвикана од индустриската и комерцијалната употреба на хроматите за галвански процеси (хромирање) и нивната употреба во заштита од корозија (Anger et al., 2000). Во зависност од условите, пред се од рН вредноста, хромот се во подземните води може да се најде како Cr(III) и Cr(VI) (Gorny et al., 2016). Интернационалната агенција за истражување на ракот го класифицира хромот како канцероген (Das et al., 2013). Шествалентната форма на хромот, Cr(VI), е најштетната за здравјето на хуманата популација поради канцерогените и мутагените особини. Постојат законски регулативи со кои се регулираат дозволените количини на тешки метали кои можат да се најдат во водните ресурси, во зависност од нивната понатамошна примена. Од особено значење се дефинираните МДК вредности (максимално дозволени концентрации) за секој елемент одделно, кои се резултат на консултација на опсежна научно-истражувачка литература и претставуваат законски пропишани стандарди. Иако лимитот за Cr(VI) во отпадните води е само 0,05 mg/l, реалните количества се многу поголеми (ATSDR, 2012). Во литературата објавени се неколку техники на сепарација за отстранување на Cr(VI) од контаминирани подземни води и отпадни води (Pakade et al., 2019; McCuire et al., 2007; Owlod et al., 2008; Pan et al., 2016) на пример, филтрација со активен јаглен, редукција/коагулација/филтрација со соли на железо(II), мембранска размена и електрофилтрација. Во литературата се пријавени студии за отстранување на Cr(VI) од индустриски отпадни води со користење на нови атсорбенти базирани на биомасни отпадоци, микроалги и ко-имобилизирани зрна (Biswal et al., 2022; Nagababu et al., 2022; Деера et al., 2022). Покрај тоа, неодамна се објавени написи за напредокот во технологиите за сепарација за отстранување на Cr(VI) (Staszak et al., 2023; Yuan et al., 2023; Liu et al., 2023). Иако се познати најразлични методи за елиминација на јоните од тешките метали, општо прифатено е дека методот на атсорпција се смета за еден од најефикасните методи. Примена на атсорпцијата како техника за оваа проблематика, атсорпција на Cr(VI) јоните е многу соодветна и ефикасна. Пред се поради својата природа при која се постигнува добар степен на отстранување, без образување на несакани нус-производи исто така и без големи капитални и инвестициони вложувања.

## 2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

За поставена релација за атсорпциона кинетика (со определување на карактеристичните параметри во системот течно-цврсто), како и дефиниција на механизмот на процесот на атсорпција на Cr(VI) јоните е употребуван трепел (природна минерална суровина). Целиот процес се одвива во раствори со волумен 2l, при мешање на магнетна мешалка со брзина на вртење од 400 вртежи во минута (rpm), при собна температура, со константна маса на атсорбентот од 2,5 g/l, при рН вредности 2 и 3. Примероците од растворот се земани на претходно дефинирани временски интервали од 5 до 210 минути, се филтрирани и со помош на спектрофотометар, UV/VIS Spectrophotometer Prove 600 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) е мерена концентрацијата на Cr(VI) јоните во филтратите. За спектрофотометриското определување на хромот како Cr(VI) е употребувано 1,5-дифенилкарбазид (ДФК) метода како што е утврдено во стандардните методи за испитување на питки и отпадни води.

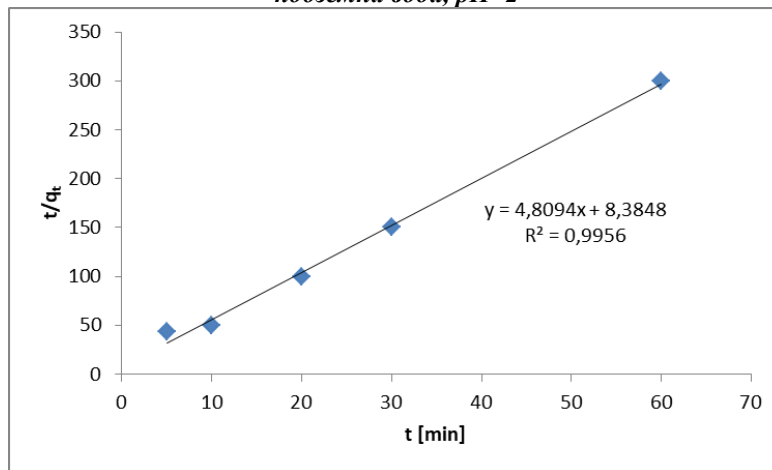
Кинетичките испитувања се изведуваат со цел да се утврди по кој механизам се одвива атсорпцијата кај разгледуваните системи. Во таа насока, при овие испитувања се користеа кинетичкиот модел од псевдо-II ред и кинетичкиот модел на Elovic.

## 3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Со цел да се испита механизмот на атсорпцијата на анализираните системи трепел – Cr(VI) јони при погоре спомнатите работни услови, добиените експериментални податоци се тестирани со примена на два кинетички модели, и тоа модел од псевдо-II ред и моделот на Elovic.

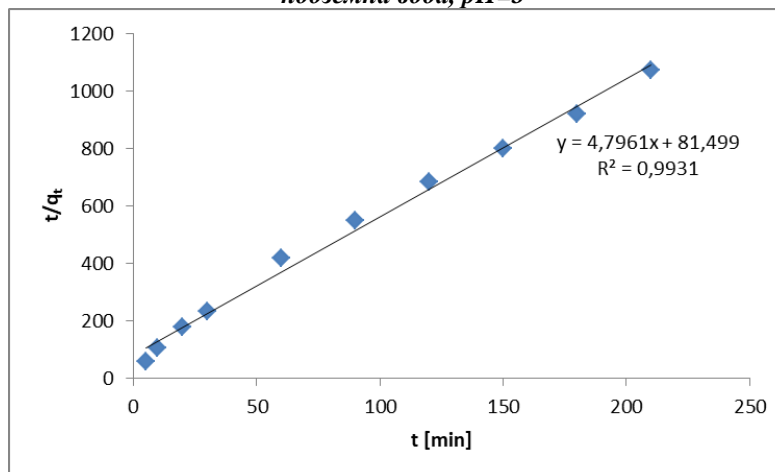
На сликите 1, 2, 5 и 6 прикажани се графици на линеарната зависност  $t/q_t$  во однос на  $t$ , од кинетичкиот модел за реакција од псевдо - II ред на системите трепел - Cr(VI) за подземна и површинска вода, под дадените работни услови. На сликите 3, 4, 7 и 8 презентирани се линеарно фитираните експериментални податоци за кинетичкиот модел на Elovic за сите системи.

**Слика 1. Кинетичка апсорпција од псевдо II-ред за реален систем, подземна вода, pH=2**



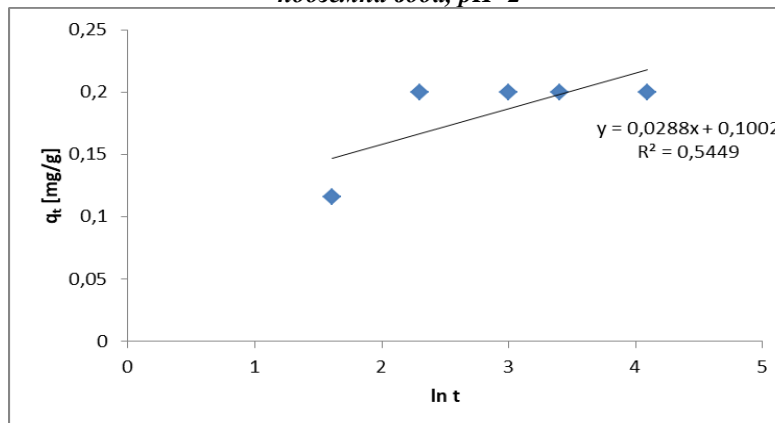
Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

**Слика 2. Кинетичка апсорпција од псевдо II-ред за реален систем, подземна вода, pH=3**



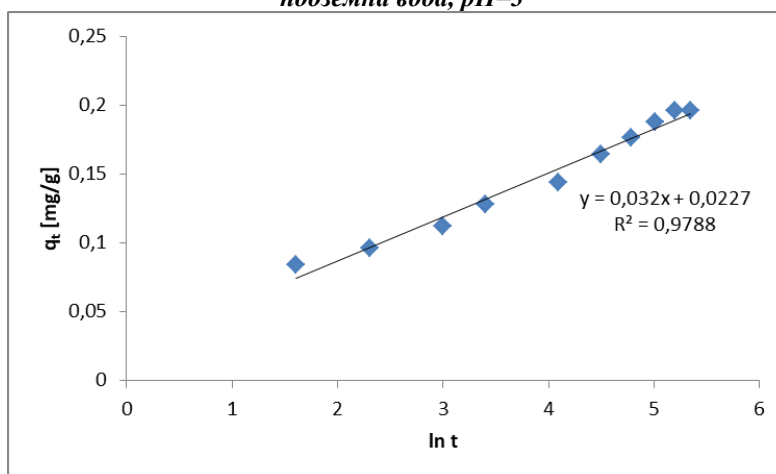
Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

**Слика 3. Кинетичка апсорпција по Elovic за реален систем, подземна вода, pH=2**



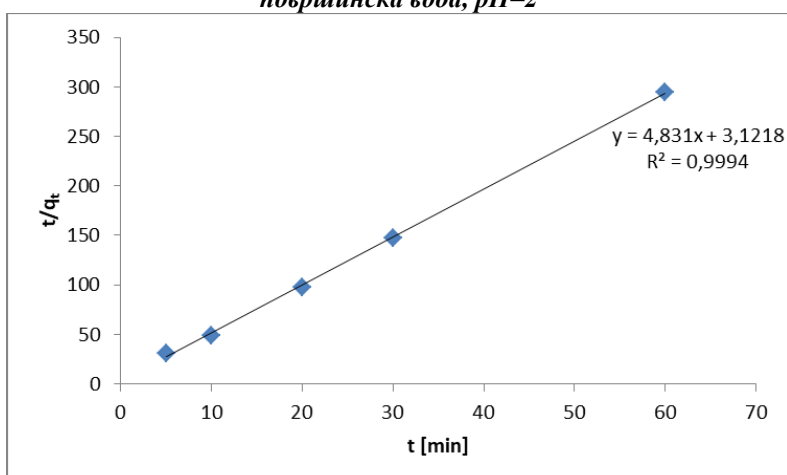
Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

**Слика 4. Кинетичка апсорпција по Elovic за реален систем, подземна вода, pH=3**



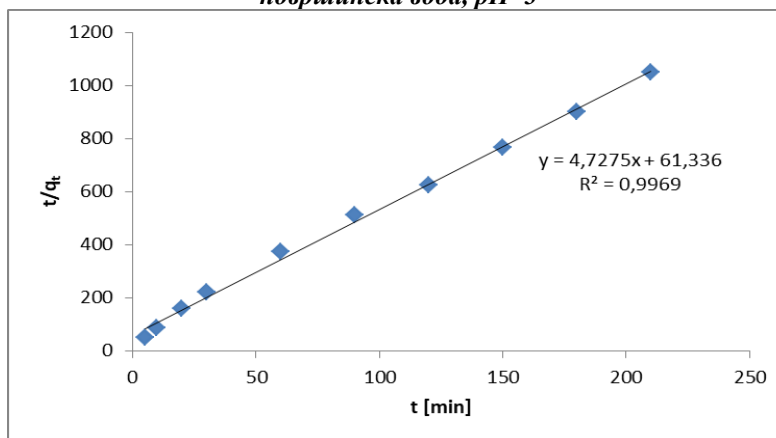
Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

**Слика 5. Кинетичка апсорпција од псевдо II-ред за реален систем, површинска вода, pH=2**



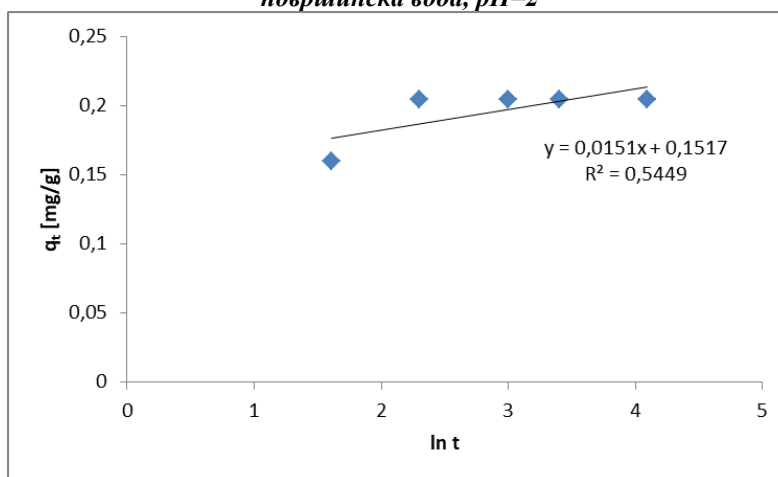
Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

**Слика 6. Кинетичка апсорпција од псевдо II-ред за реален систем, површинска вода, pH=3**



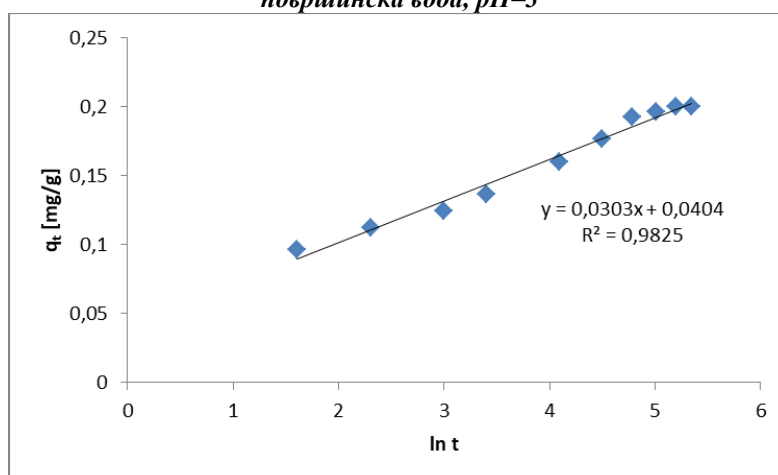
Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Слика 7. Кинетичка атсорпција по Elovic за реален систем, површинска вода, pH=2



Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Слика 8. Кинетичка атсорпција по Elovic за реален систем, површинска вода, pH=3



Извор: Докторска дисертација, Хамдије Мемеди, 2020, ТМФ-Скопје

Од прикажаните вредности за коефициентите на корелација на добиените прави кај сите графици, се гледа дека за реакциите од псевдо-II ред добиени се вредности повисоки од 0,99, додека за реакциите од кинетичкиот модел на Elovic овие вредности се пониски. Од ова може да се заклучи дека атсорпцијата на јоните на хром со трепел се одвива по механизмот на реакцијата од псевдо-II ред и по карактер одговара на хемисорпција.

#### 4. ЗАКЛУЧОК

За елиминација на Cr(VI) јоните од реални системи беше селектирана природна минерална суровина трепел (Битола), со гранулација од 0,25 до 0,5 mm. За определување на концентрацијата на Cr(VI) јоните во иницијалните раствори како и после атсорпција, користена е UV/Vis спектрофотометриска анализа (UV/VIS Spectrophotometer).

Во насока на дефинирање на кинетиката, применети се следниве модели за студирање на кинетиката на атсорпциониот систем трепел - Cr(VI) јони: модел на реакција од псевдо-II ред и модел по Elovich. Утврдено е дека за сите системи најдобри резултати во однос на опишување на кинетиката на атсорпциониот процес даваат моделите од псевдо-II ред за реверзибилна реакција, каде што коефициентите на корелација,  $R^2$  се движат од 0,99 до 1. Ова покажува дека кинетичката реакција се одвива по механизмот на реакција од

псевдо II-ред, односно хемисорпцијата претставува лимитирачки степен за брзината на процесите на атсорпција.

Користената природна суровина трепел претставува ефикасен атсорбент за отстранување на Cr(VI) јоните.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Anger, G., Halstenberg, J., Hochgeschwender, K., Scherhag, C., Korallus, U., Knopf, H., Schmidt, P., & Ohlinger, M. (2000). Chromium Compounds. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany.
- ATSDR, S. (2012). Toxicological Profile for Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service, US Department of Health and Human Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp>.
- Biswal, S.S., Panda, C., Parida, S.R., Mallick, S.K., Jena, T., Sahoo, J.K., & Sahu, D. (2022). Removal of Hexavalent Chromium from Industrial Wastewater Using Adsorbent Prepared from Biomass IPOMOEA. *Chem. Afr.*, 5, 1823–1835.
- Das, B., Mondal, N. K., & Chattaraj, P. R. S. (2013). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study on chromium (VI) removal from aqueous solution using Pistia stratiotes biomass. *Chemical Science Transactions*, 2(1), 85–104.
- Deepa, A., Sonal, S., & Mishra, B.K. (2022). Application of co-immobilized microbial biochar beads in hybrid biofilter towards effective treatment of chrome tanning wastewater. *J. Water Process Eng.*, 48, 102821.
- Gorny, J., Billon, G., Noiriel, C., Dumoulin, D., Lesven, L., & Madé, B. (2016). Chromium behavior in aquatic environments. A review. *Environ. Rev.*, 24, 503–516.
- Liu, B., Xin, Y.N., Zou, J.; Khoso, F.M., Liu, Y.P., Jiang, X.Y., & Yu, J.G. (2023). Removal of Chromium Species by Adsorption. *Fundamental Principles, Newly Developed Adsorbents and Future Perspectives. Molecules*, 28, 639.
- McGuire, M., Blute, N., Fong, L., Froelich, D., Kavounas, P., & Qin, G.(2007). Hexavalent Chromium Removal Using Anion Exchange and Reduction with Coagulation and Filtration; AWWA Research Foundation: Glendale, CA, USA.
- Nagababu, A., Reddy, D.S., & Mohan, G.V.K. (2022). Toxic chrome removal from industrial effluents using marine algae: Modeling and optimization. *J. Ind. Eng. Chem.*, 114, 377–390.
- Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W., & Baroutian, S. (2008). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut.*, 200, 59–77.
- Pakade, V.E., Tavengwa, N.T., & Madikizela, L.M. (2019). Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods. *RCS Adv.*, 9, 26142–26164.
- Pan, C., Troyer, L.D., Catalano, J.G., & Giammar, D.E. (2016). Dynamics of Chromium (VI) Removal from Drinking Water by Iron Electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 13502–13510.
- Staszak, K., Kruszelnicka, I., Ginter-Kramarczyk, D., Góra, W., Baraniak, M., Lota, G., & Regel-Rosocka, M. (2023). Advances in the Removal of Cr(III) from Spent Industrial Effluents—A Review. *Materials*, 16, 378.
- Yuan, X., Li, J., Luo, L., Zhong, Z., & Xie, X. (2023). Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials. *Polymers*, 15, 388.