



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας II : Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών  
και Συστημάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ  
ΑΠΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ ΥΨΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ Cr(VI)

**ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΙΩΑΝΝΗΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2014

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ.....</b>	<b>7</b>
1.1. Εισαγωγή.....	7
1.2. Ατομική Δομή και Ισότοπα Χρωμίου (Cr).....	8
1.3. Ιδιότητες Χρωμίου (Cr).....	11
1.3.1. Φυσικές Ιδιότητες.....	11
1.3.2. Χημικές Ιδιότητες.....	11
1.4. Ενώσεις Χρωμίου.....	13
1.4.1. Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου.....	13
1.4.2. Χαρακτηριστικές Ενώσεις Χρωμίου.....	19
1.4.3. Χαρακτηριστικά Ενώσεων χρωμίου.....	23
1.5. Παραγωγή και Χρήσεις χρωμίου.....	24
1.5.1. Παγκόσμια παραγωγή χρωμίου.....	24
1.5.2. Χρήσεις Χρωμίου.....	25
1.6. Εκπομπές και Παρουσία Χρωμίου στο Περιβάλλον.....	29
1.6.1. Προέλευση και Επίπεδα Χρωμίου στην φύση.....	29
1.6.2. Το χρώμιο στην Ατμόσφαιρα.....	30
1.6.3. Το Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα.....	33
1.6.4. Το Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα.....	37
1.6.5. Συνολικός κύκλος χρωμίου στο περιβάλλον.....	39
1.6.6. Ανθρωπογενείς Πηγες Χρωμίου.....	42
1.7. Τοξικολογία Χρωμίου.....	44
1.7.1. Τοξικότητα του χρωμίου στον άνθρωπο.....	44
1.7.1.1. Πηγές Έκθεσης.....	44
1.7.1.2. Πορεία του χρωμίου στο ανθρώπινο σώμα.....	45
1.7.1.3. Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία.....	47
1.7.2. Τοξικότητα χρωμίου στο περιβάλλον.....	50
1.7.3. Νομοθεσία.....	52
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :.....</b>	<b>54</b>
<b>ΜΕΡΟΣ 1: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr(VI) ΑΠΟ ΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....</b>	<b>54</b>
2.1. Εισαγωγή.....	54
2.2. Βασικοί μηχανισμοί επεξεργασίας.....	55
2.2.1. Τεχνικές μείωσης τοξικότητας.....	56
2.2.1.1. Χημική Αναγωγή.....	56
2.2.1.2. Βιολογική Αναγωγή.....	57
2.2.1.3. Φυτοαποκατάσταση.....	58
2.2.2. Τεχνικές Απομάκρυνσης.....	59
2.2.2.1. Προσρόφηση.....	59
2.2.2.2. Ιοντοεναλλαγή.....	61

2.2.2.3.	Μεμβράνες Διήθησης.....	63
2.2.2.4.	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	64
2.2.3.	Τεχνικές περιορισμού.....	67
2.2.3.1.	Τεχνολογία φραγμάτων .....	67
2.2.3.2.	Τεχνική της υαλοποίησης.....	67
2.2.3.3.	Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση.....	68
2.3.	Αξιολόγηση μεθόδων απομάκρυνσης Cr(VI).....	68
<b>ΜΕΡΟΣ 2: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ Cr.....</b>		<b>70</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:.....</b>		<b>74</b>
<b>ΜΕΡΟΣ 1: ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....</b>		<b>74</b>
3.1.	Βιολογική απομάκρυνση-Περιγραφή τεχνολογίας.....	74
3.2.	Βασικοί μηχανισμοί βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.....	75
3.2.1.	Βιολογική Αναγωγή.....	75
3.2.1.1.	Αερόβια Βιολογική Αναγωγή.....	77
3.2.1.2.	Αναερόβια Βιολογική Αναγωγή.....	79
3.2.2.	Βιοπροσρόφηση.....	80
3.2.3.	Βιοσυσσώρευση.....	81
3.3.	Παράγοντες που επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες.....	82
<b>ΜΕΡΟΣ 2: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ .....</b>		<b>83</b>
3.4.	Εισαγωγή.....	83
3.5.	Περιγραφή διεργασίας .....	83
3.6.	Μικροβιολογία ενεργού ιλύος.....	85
3.7.	Παρουσία βαρέων μετάλλων σε μονάδες ενεργού ιλύος.....	86
3.8.	Τοξικότητα βαρέων μετάλλων .....	87
3.9.	Κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ.....	88
3.10.	Βιβλιογραφική ανασκόπηση/Ερευνητικά αποτελέσματα επι της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από μονάδες ενεργού ιλύος.....	89
3.10.1.	Επίδραση Υποστώματος.....	89
3.10.2.	Επίδραση συγκέντρωσης ενεργού ιλύος (MLSS).....	93
3.10.3.	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI).....	95
3.10.4.	Επίδραση περιβαλλοντικών συνθηκών (PH,DO,T).....	98
3.10.5.	Συμπεράσματα βιβλιογραφικής ανασκόπησης.....	103
<b>ΜΕΡΟΣ 3: ΔΙΦΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....</b>		<b>105</b>
3.11.	Εισαγωγή.....	105
3.12.	Περιγραφή διφασικών βιοαντιδραστήρων.....	105
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>		<b>110</b>
4.1.	Όργανα και Αντιδραστήρια.....	110

4.2.	Προέλευση μικροοργανισμών.....	111
4.3.	Προκαταρκτικά πειράματα ελέγχου βιολογικής αναγωγής.....	111
4.4.	Θρεπτικό Υλικό.....	112
4.5.	Εργαστηριακή διάταξη.....	113
4.6.	Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων συστήματος.....	115
4.6.1.	Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cr(VI).....	115
4.6.2.	Προσδιορισμός συγκέντρωσης Γλυκόζης .....	117
4.6.3.	Προσδιορισμός στερεών.....	119
4.6.4.	Προσδιορισμός ΡΗ,Τ .....	121
4.7.	Μελέτη διφασικού συστήματος.....	121
4.7.1.	Έλεγχος τοξικότητας οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων .....	121
4.7.2.	Έλεγχος τοξικότητας μιγμάτων Χλωροφορμίου/Aliquat 336 και Ethyl acetate/Aliquat 336.....	123
4.7.3.	Έλεγχος τοξικότητας Aliquat 336.....	123
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>		<b>125</b>
5.1.	1 <sup>ΟΣ</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ.....	125
5.1.1.	Πειράματα με εγκλιματισμένες καλλιέργειες.....	125
5.1.2.	Έλεγχος ανοχής ανωτάτων ορίων Cr(VI) .....	126
5.1.3.	Πειράματα με μη εγκλιματισμένες καλλιέργειες από αναερόβια λάσπη.....	127
5.2.	2 <sup>ΟΣ</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: ΚΥΚΛΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ....	129
5.2.1.	Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμίου.....	129
5.2.2.	Προσδιορισμός θερμοκρασίας.....	135
5.2.3.	Προσδιορισμός ΡΗ.....	136
5.2.3.1.	Διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στο αρχικό ρΗ της υδατικής φάσης.....	136
5.2.3.2.	Χρονική διακύμανση ΡΗ. ....	137
5.2.4.	Προσδιορισμός αιωρούμενων ολικών και πτητικών στερεών.....	138
5.3.	3 <sup>ΟΣ</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΦΑΣΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	139
5.3.1.	Έλεγχος τοξικότητας οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων.....	139
5.3.1.1.	Πειράματα τοξικότητας μιγμάτων Χλωροφορμίου/Aliquat 336 και Ethyl acetate/Aliquat 336.....	139
5.3.1.2.	Πειράματα τοξικότητας οργανικών διαλυτών.....	140
5.3.1.3.	Πειράματα τοξικότητας μίγματος Κηροζίνης/Aliquat 336 και 1-Εξανόλης .....	142
5.3.1.4.	Πειράματα τοξικότητας Aliquat 336.....	143
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:.....</b>		<b>145</b>
6.1.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	145
6.2.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	147
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ :</b> .....		<b>149</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χρώμιο αποτελεί ένα στοιχείο με ευρεία χρήση στη βιομηχανία. Ως αποτέλεσμα αυτής της ευρείας χρήσης, το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα αποτελώντας έναν από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους των φυσικών οικοσυστημάτων. Σε αρκετές περιπτώσεις τα παραπάνω βιομηχανικά απόβλητα υφίστανται επεξεργασία μαζί με αστικά λύματα μέσω φυσικοχημικών μεθόδων και τελικά διοχετεύονται σε φυσικούς αποδέκτες.

Το χρώμιο εμφανίζει αρκετές οξειδωτικές καταστάσεις αλλά στα υδατικά συστήματα οι μόνες σταθερές είναι αυτές του εξασθενούς [Cr(VI)] και του τρισθενούς [Cr(III)] χρωμίου. Το Cr(VI) αποτελεί κίνδυνο για το περιβάλλον και έχει αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση. Αντίθετα, το Cr(III) είναι λιγότερο τοξικό και σε κατάλληλες συγκεντρώσεις απαραίτητο για τον άνθρωπο.

Η χρησιμοποίηση μικροοργανισμών σε μεθόδους βιοαπορρύπανσης των υγρών αποβλήτων από το Cr(VI) αντί της απομάκρυνσης του με χημικές μεθόδους, αποτελεί ολοένα και πιο ελκυστική προσέγγιση. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) καθιστούν αδύνατη τη βιολογική απομάκρυνση. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο σχεδιασμός και η μελέτη καινοτόμου διφασικού συστήματος υγρού:υγρού που επιτρέπει την βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) από απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

Πιο αναλυτικά αρχικά κατασκευάστηκε και μελετήθηκε αναερόβιος βιοαντιδραστήρας διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης που τροφοδοτήθηκε με συνθετικό λύμα με διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου Cr(VI) και ενοφθαλμίστηκε με πυκνή καλλιέργεια εγκλιματισμένης αναερόβιας λάσπης, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες βιολογικής απομάκρυνσης. Τα πειράματα διήρκησαν 6 μήνες και έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κατά την διάρκεια λειτουργίας του συστήματος προσδιορίζονταν βασικές λειτουργικές παράμετροι του συστήματος, όπως pH, T, DO, συγκέντρωση Cr(VI) κ.α. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αυτές έδειξαν αυξημένη ικανότητα αναγωγής του Cr(VI) προς Cr(III), με τον βέλτιστο ρυθμό να παρατηρείται κατά την 16<sup>η</sup> και 17<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας του συστήματος και να είναι ίσος με 37,3ppm/2 days.

Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα τοξικότητας οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων, με σκοπό την εύρεση της κατάλληλης οργανικής φάσης που είναι απαραίτητη για την υλοποίηση του διφασικού βιοαντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση του σύμπλοκου Κηροζίνη/Aliquat 336 και 1-Εξανόλη οδηγεί σε αποτελεσματική απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων από την υδατική φάση. Παρ' ολά αυτά το συγκεκριμένο σύμπλοκο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο διφασικό βιοαντιδραστήρα λόγω της υψηλής τοξικότητας του συμπλοκοποιητή Aliquat 336.

## ABSTRACT

As a result of the extended use of chromium for industrial purposes, large quantities of the element are found in industrial waste, and have developed into one of the most dangerous pollutants for natural ecosystems. In many cases industrial waste products are processed along with urban waste products, using physico-chemical methods and finally are channelled in natural recipients.

Chromium can be found in several oxidation states in aquatic systems, but only that of hexavalent [Cr (VI)] and trivalent [Cr (III)] are steady. Cr (VI) is a danger to the environment and has proven to be carcinogenic. In contrast, Cr (III) is less toxic and in suitable concentrations can be necessary for humans.

The use of microorganisms for the biological depollution of liquid waste compared to the classical approach of chemical methods is becoming an increasingly attractive approach. However, high concentrations of Cr(VI) make biological removal impossible. The aim of this thesis is the design and study of a new innovative two-phase liquid:liquid system which allows the biological removal of Cr (VI) from wastes with high concentrations of Cr (VI).

Specifically, in the beginning an anaerobic batch continuous stirred tank bioreactor was constructed, studied and supplied with synthetic sewage with different concentrations of Cr(VI), and was inoculated with a dense culture of anaerobic conditioned mud, in order to find the optimum conditions of biological removal. The experiments were conducted over a 6 month period, at the lab of Organic Chemical Technology that belongs to the department of Chemical Engineering, of the National Technical University of Athens. During the operation of the system, basic functional parameters were determined, such as pH, T, DO, concentration Cr(VI) etc. The results of these runs were indicative of an enhanced reduction capacity of Cr(VI) to Cr(III), with the maximum rate (37,3ppm/2 days) observed during the 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup> day of operation of the system.

During the next stage, toxicity experiments for organic solvents and complexing agents were carried out in order to find the appropriate organic phase needed to operate the two-phase bioreactor. The results showed that the use of complex Kerosene / Aliquat 336 and 1-hexanol leads to effective removal of chromate ions from the aqueous phase, however, this complex can not be used in a two-phase bioreactor because of the high toxicity of the complexing agent Aliquat 336.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° :ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ**

### **1.1Εισαγωγή**

Το χρώμιο (Cr) είναι το πρώτο στοιχείο της έκτης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 24. Πρόκειται για αργυρόλευκο, σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης και βρασμού, το οποίο είναι άχρωμο, άγευστο και ελατό. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα» καθώς τα χρώματα των ενώσεων του και των διαλυμάτων τους καλύπτουν ουσιαστικά όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες χρώμα που έχουν τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου, μέχρι το βαθύ κόκκινο χρώμα που έχουν ορισμένες ενώσεις του εξαθενούς χρωμίου. (1), (2)

Ανακαλύφθηκε το 1797 από το Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin υπό τη μορφή οξειδίου από το ορυκτό κροκοΐτη. Το στοιχείο όμως, ελήφθη σε μεταλλική μορφή ένα χρόνο αργότερα, με αναγωγή με άνθρακα. Ωστόσο, οι ορυκτές προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από τη λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες, καθώς και στην επίχριση όπλων όπως μπρούτζινα τόξα και χαλύβδινα σπαθιά. Το 1893, ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση μέσω αναγωγής του  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  με άνθρακα σε ηλεκτρική κάμινο. Το 1898, ο Hans Goldschmidt παρέλαβε μεταλλικό χρώμιο, απαλλαγμένο από άνθρακα, με αναγωγή του ίδιου οξειδίου με αργίλιο (αλουμίνιο). Ήδη από το 1910 έχει αναγνωριστεί η μεγάλη σημασία των μεταλλευμάτων του χρωμίου στη μεταλλουργία. Επιπλέον καινοτομία, θεωρήθηκε η χρήση του ως συστατικό στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση αλλά και της σκληρότητάς του. (1),(2)

Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία, όπως είναι, κυρίως, το οξυγόνο. Τα περισσότερα μεταλλεύματά του, περιέχουν το ορυκτό χρωμίτη ( $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  ή  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), αλλά και προσμίξεις οξειδίων άλλων στοιχείων, όπως είναι το μαγνήσιο, το αργίλιο και το πυρίτιο, με συνέπεια τα πλουσιότερα σε χρώμιο απ' αυτά να είναι περιεκτικότητας 42-56% σε  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Είναι το 21<sup>ο</sup> πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης σε ποσοστό 0,02% και μέση περιεκτικότητα 100ppm.Ενώσεις χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον λόγω διάβρωσης βράχων που περιέχουν χρώμιο και κατ' επέκταση μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Το εύρος τιμών στο έδαφος είναι 1 – 3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 – 800 μg/l και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/l – 5,2 mg/l, κυρίως με τη μορφή ιζημάτων. (3)

Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και κυρίως τη μεταλλουργία, συγκεκριμένα στην κατασκευή ανοξειδωτού χάλυβα και στις επιμεταλλώσεις. Επιπρόσθετα χρησιμοποιείται ως συστατικό χρωστικών υφασμάτων και ως συντηρητικό κατά την επεξεργασία δερμάτων και ξύλου. Ως ρύπος προέρχεται

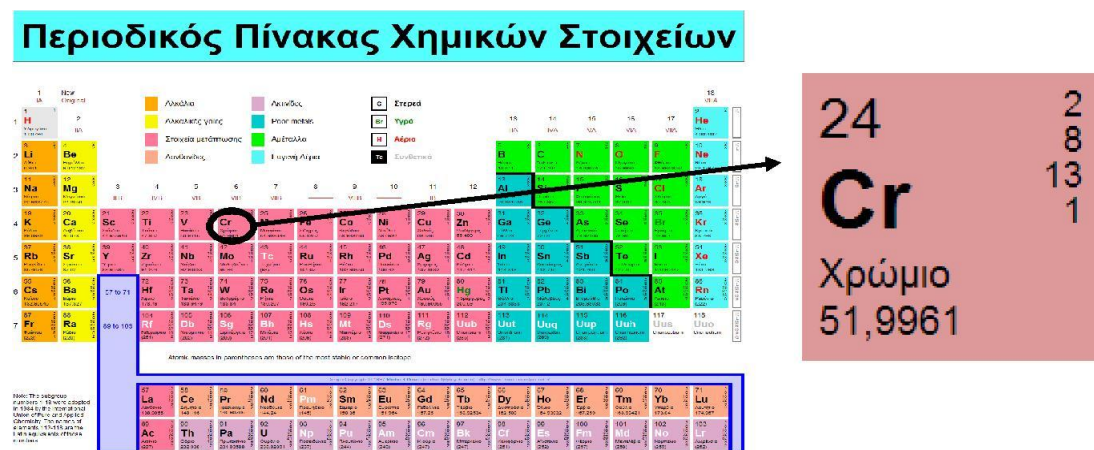
κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και βιομηχανική ρύπανση, (καύση ανθράκων ή πετρελαίου, παραγωγή χάλυβα, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, βυρσοδεψία, επεξεργασία ξυλείας, παραγωγή τσιμέντου κ.ά.).

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασία της Αμερικής, το χρώμιο χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πλέον τοξικά, άκρως επικίνδυνα μέταλλα, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο. Ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις θεωρείται άκρως επιβλαβές. Το Cr(VI) είναι η πιο τοξική μορφή του χρωμίου στη φύση και αποτελεί μια σημαντική και αρκετά σοβαρή απειλή για το περιβάλλον. (4)

Στο παρόν κεφάλαιο, περιγράφεται η παρουσία του χρωμίου στο φυσικό περιβάλλον, αναλύονται οι μορφές του και εξετάζονται τα χαρακτηριστικά του. Επίσης γίνεται αναφορά στην προέλευση του χρωμίου στη φύση και στην τοξικότητα των διάφορων μορφών του χρωμίου στον ανθρώπινο οργανισμό. Τέλος παρατίθενται τα νομοθετικά όρια που αφορούν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις χρωμίου.

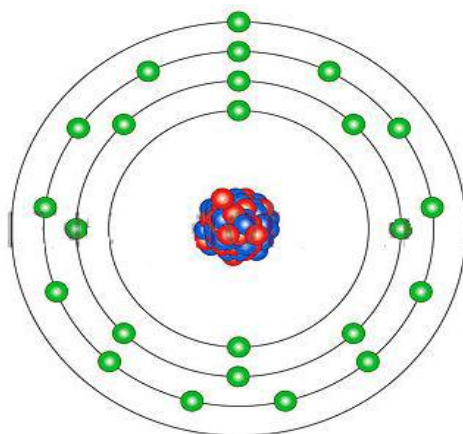
### 1.2 Ατομική Δομή και Ισότοπα Χρωμίου (Cr)

Το χημικό στοιχείο χρώμιο συμβολίζεται με Cr , έχει ατομικό αριθμό 24 και ανήκει στην έκτη ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα 6B του περιοδικού πίνακα). Έχει ηλεκτρονιακή δομή της μορφής 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>. Το χρώμιο εμφανίζει μια ευρεία ποικιλία πιθανών καταστάσεων οξείδωσης. Οι πιο κοινές από αυτές είναι +2, +3 και +6, με την +3 να είναι η πλέον σταθερή. Στις εικόνες που ακολουθούν (1.1,1.2), παρουσιάζονται η θέση και τα χαρακτηριστικά του χρωμίου στον περιοδικό πίνακα, καθώς και η πυρηνική σύνθεση και η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων ενός ατόμου του χρωμίου. Ο πυρήνας αποτελείται από 24 πρωτόνια και 28 νετρόνια . Επίσης το άτομο του χρωμίου περιλαμβάνει και 24 ηλεκτρόνια που συνδέονται προς τον πυρήνα, καταλαμβάνοντας τις διαδοχικές ηλεκτρονιακές στοιβάδες .(5)



Εικόνα 1.1: Θέση και χαρακτηριστικά χρωμίου στον περιοδικό πίνακα.(6)





Εικόνα 1.2: Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας στο άτομο του χρωμίου.(5)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ατομική δομή του χρωμίου:

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΕΣ
Ατομική Ακτίνα	1,85 Å
Ατομικός Όγκος	7,23 cm <sup>3</sup> /mol
Ομοιοπολική Ακτίνα	1,18 Å
Ηλεκτρονιακή Δομή	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Τα ηλεκτρόνια ανά επίπεδο ενέργειας	2,8,13,1
Ιωνική Ακτίνα	0,52 Å
Αριθμός Ηλεκτρονίων	24
Αριθμός Νετρονίων	28
Αριθμός Πρωτονίων	24
Ηλεκτρόνια Σθένους	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>

Πίνακας 1.1: Ατομική Δομή χρωμίου. (7)

Έως σήμερα υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα χρωμίου (σταθερά και ραδιενεργά). Υπάρχουν πολλές περιβαλλοντικές και γεωλογικές διεργασίες που ελέγχουν την κλασμάτωση των ισωτόπων του χρωμίου, όπως οι αντιδράσεις εναλλαγής των ισωτόπων, η προσρόφηση και η εκρόφηση, η εξάτμιση, η συμπύκνωση, η τήξη και η κρυστάλλωση. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισωτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των <sup>50</sup>Cr (4.31%), <sup>52</sup>Cr (83.76%), <sup>53</sup>Cr (9.55%) και <sup>54</sup>Cr (2.38%). Δεκαεννιά σταθερά ισότοπα του χρωμίου έχουν βρεθεί με πιο σταθερό το <sup>50</sup>Cr με χρόνο ημιζωής πάνω από 1,8 · 10<sup>17</sup> χρόνια και το <sup>51</sup>Cr με χρόνο ημιζωής: 27,7 ημέρες. Όλα τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρόνους ημιζωής μικρότερους από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών μικρότερη του ενός λεπτού. Τα ισότοπα του χρωμίου, τα τελευταία χρόνια βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην ιατρική για την μελέτη και

αντιμετώπιση ασθενειών, όπως ο διαβήτης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα ισότοπα του χρωμίου καθώς και ο χρόνος ημιζωής τους.(8)

Ισότοπα Cr	Χρόνος ημιζωής (t <sub>1/2</sub> )
42	-
43	0,021s
43 (meta state)	0,021s
43 (meta state 0.00 MeV)	0,021s
44	0,53s
45	0,05s
46	0,26s
47	0,51s
48	21,56h
49	42,3min
50	1,8·10 <sup>7</sup> days
51	27,7025days
52	Σταθερό
53	Σταθερό
54	Σταθερο
55	3,497min
56	5,94min
57	21,1s
58	7,0s
59	0,74s
60	0,57s
61	0,27s
62	0,19s
63	0,19s
64	0,11s
65	-
66	-
67	-

Πίνακας 1.2: Ισότοπα και χρόνος ημιζωής των ισotόπων του χρωμίου.(9)

### **1.3 Ιδιότητες Χρωμίου (Cr)**

#### **1.3.1 Φυσικές Ιδιότητες**

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο αργυρόλευκο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό αλλά εύθραυστο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Διαθέτει υψηλό σημείο θερμοκρασιακής τήξης: 1857 °C και μεγάλη θερμοκρασία βρασμού: 2672 °C. Εμφανίζει αξιοσημείωτες μαγνητικές ιδιότητες. Είναι το μόνο στοιχειακό στερεό που εμφανίζει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου. Πάνω από τους 38°C αποκτά παραμαγνητική συμπεριφορά. Απαντάται σε δύο αλλοτροπικές μορφές, το α-Cr και το β-Cr, που κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και στο εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας αντίστοιχα. Η θερμοκρασία μετάπτωσης από τη μια μορφή στην άλλη είναι οι 1.850 °C. (1)

#### **1.3.2 Χημικές Ιδιότητες**

Το χρώμιο διαλυτοποιείται εύκολα στα μη οξειδωτικά ανόργανα οξέα, όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ και το αραιό θειικό οξύ. Αντίθετα, στη συνήθη θερμοκρασία, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησης του απ' αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Αυτό το στρώμα έχει δομή σπυνελίου και πάχος μόνο μερικών ατόμων. Χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και εμποδίζει τη διάχυση οξυγόνου στα υποκείμενα στρώματα, με αποτέλεσμα το μέταλλο να μην διαβρώνεται στις συνήθεις θερμοκρασίες από το θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό και τον υγρό αέρα.

Σε αντίθεση με μέταλλα όπως σίδηρο και νικέλιο, το χρώμιο δεν υπόκειται σε ευθραυστότητα παρουσία υδρογόνου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το χρώμιο ενώνεται απ' ευθείας με τα αλογόνα, το θείο, το πυρίτιο, το βόριο, τον άνθρακα, το οξυγόνο και το άζωτο με το οποίο και σχηματίζει εύθραυστα νιτρίδια (10). Οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

	<b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ</b>
<b>ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	Ατομικός αριθμός	24
	Μαζικός αριθμός	52
	Ατομικό βάρος	51,996 g·mol <sup>-1</sup>
	Ομάδα, περίοδος, τομέας	6, 4, d
	Ατομική Ακτίνα	0,185 nm
	Ομοιοπολική ακτίνα	0,118 nm
	Ακτίνα Vanderwaals	0,127 nm
	Ακτίνα ιονισμού	0,0623 nm
	Ηλεκτρονική δομή	(Ar)3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	Φάση	Στερεή
	Σκληρότητα	8,5 Mohs
	Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
	Σημείο βρασμού	2944 K, 2671°C, 4840 °F
	Πυκνότητα (στους 20 °C)	7,19 g·cm <sup>-3</sup>
	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm <sup>-3</sup>
	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
	Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
	Θερμική αγωγιμότητα	93.9 W/m/K

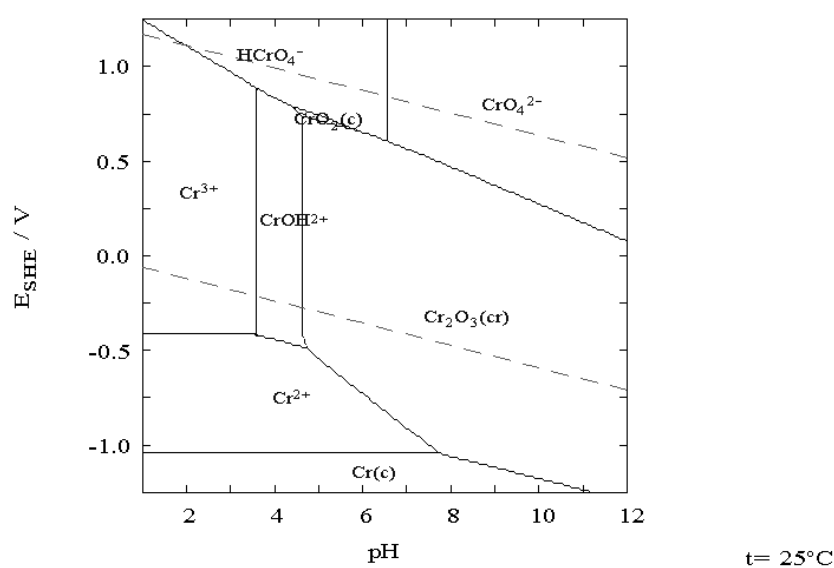
Πίνακας 1.3: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου.

## 1.4 Ενώσεις Χρωμίου

### 1.4.1 Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου

Το χρώμιο είναι γνωστό σε διάφορες ιοντικές καταστάσεις που ποικίλουν από -2 έως και +6. Οι διάφορες (σταθερές) οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου μπορούν να αποτυπωθούν σε ένα διάγραμμα δυναμικού/ΡΗ γνωστό και ως διάγραμμα Pourbaix, το οποίο απεικονίζεται παρακάτω:

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$$



Διάγραμμα 1.1(Pourbaix): : Οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου ως συνάρτηση ΡΗ και δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Εκτός από την σπανίως συναντόμενη στην φύση στοιχειακή του μορφή  $\text{Cr}(0)$ , και την εξαθενή και τρισθενή μορφή του, οι οποίες είναι αρκετά σταθερές ώστε να εμφανίζονται στο περιβάλλον, οι υπόλοιπες οξειδωτικές καταστάσεις είναι ενεργειακά ασταθείς με αποτέλεσμα να μην συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον. Οι πιο κοινές από αυτές είναι +2, +3 και +6, με την +3 να είναι η πλέον σταθερή, δηλαδή με μορφή:

- Δισθενούς χρωμίου, το οποίο είναι ισχυρό αναγωγικό και ασταθές παρουσία οξυγόνου.
- Τρισθενούς χρωμίου, οι πλέον σταθερές ενώσεις του χρωμίου.

- Εξασθενούς χρωμίου , που απαντάται κυρίως στις ιοντικές μορφές  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , οι οποίες είναι σταθερές ενώσεις αλλά και σχετικώς ισχυρά οξειδωτικά.

Οι +1, +4 και +5 καταστάσεις είναι σπάνιες, όπου το Cr(IV) και το Cr(V) είναι ασταθείς μορφές που μεσολαβούν στις αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). Πιο αναλυτικά :

#### ❖ Στοιχειακό Χρώμιο Cr(0)

Το στοιχειακό (μεταλλικό) χρώμιο Cr(0), είναι ένα άοσμο, μη πτητικό αργυρότεφρο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Θεωρείται αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του από πολλούς επιστήμονες αφού απαντάται σπάνια στη φύση και όπως είναι επόμενο, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις άλλες δύο οξειδωτικές καταστάσεις (το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο). (11)

#### ❖ Δισθενές Χρώμιο Cr(II)

Το οξείδιο του δισθενούς χρωμίου έχει χημικό τύπο CrO. Εμφανίζει βασικό χαρακτήρα και βρίσκεται υπό μορφή αδιάλυτης μαύρης σκόνης.

Τα άλατα του Cr(II) παρουσιάζουν έντονο αναγωγικό χαρακτήρα, τείνοντας να μετατραπούν σε άλατα του Cr(III). Διατηρούνται μόνο απουσία αέρα. Η πιο γνωστή ένωση είναι το χλωρίδιο του δισθενούς χρωμίου,  $\text{CrCl}_2$ . Η ένωση αυτή είναι υγροσκοπική, αδιάλυτη σε αλκοόλη και εθέρα, αλλά διαλύεται στο νερό δίνοντας μπλε διάλυμα που οξειδώνεται εύκολα προς προϊόντα τρισθενούς χρωμίου. (1) Απαντάται σπάνια στη φύση και είναι αμφισβητήσιμη η ύπαρξή του. (11)

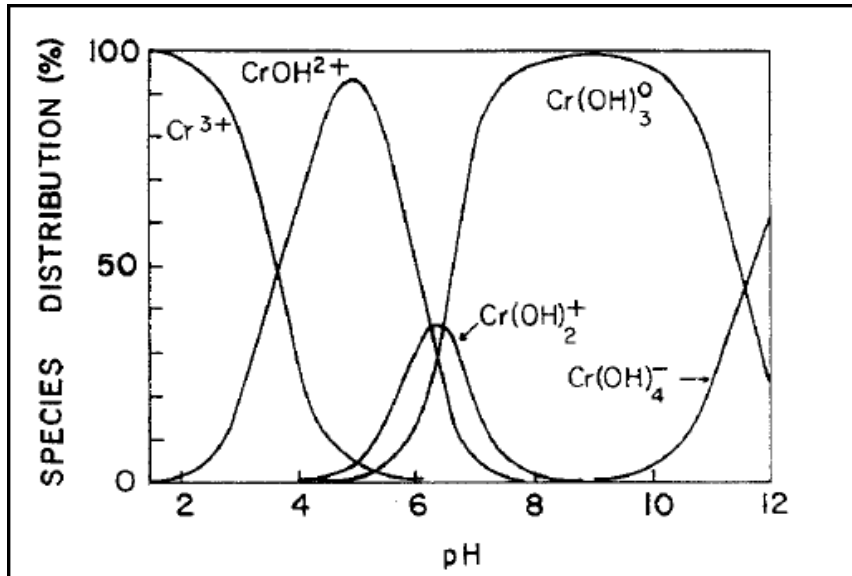
#### ❖ Τρισθενές και εξασθενές χρώμιο Cr(III) –Cr(VI)

Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), είναι οι δύο κυριότερες μορφές χρωμίου, αλλά ταυτόχρονα και οι δύο σταθερότερες καταστάσεις οξείδωσης του (οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά). Διαφέρουν δραστικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ως προς τις αντιδράσεις που σχηματίζουν με τα υπόλοιπα στοιχεία καθώς και ως προς την επικινδυνότητα τους.(11) Η ισορροπία του χρωμίου μεταξύ των δυο οξειδωτικών αυτών καταστάσεων ελέγχεται από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του περιβάλλοντος (REDOX) , το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) σε αυτό. Πιο αναλυτικά :

**Το τρισθενές χρωμίο  $\text{Cr}^{+3}$  ή  $\text{Cr(III)}$** , θεωρείται από τις μέχρι τώρα γνωστές ενώσεις του χρωμίου ως η πλέον σταθερή με βάση την οξειδωτική βαθμίδα. Απαντάται με την μορφή χρωμιούχων οξειδίων ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) και υδροξειδίων ( $\text{Cr(OH)}_3$ ), καθώς και ως διαλυτά κατιόντα  $\text{CrOH}_2^+$  και  $\text{Cr(OH)}_2^+$  (8). Αποτελεί μια από τις δέκα πιο διαδεδομένες ουσίες στο φλοιό της γης. Σχηματίζεται φυσικά και θεωρείται ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τη ζωή του ανθρώπου.(11) Στη φύση το συναντάμε ως ορυκτό.(8) Στο γεωλογικό περιβάλλον αφθονεί σε ηφαιστειακά πετρώματα (βασάλτες) αλλά και σε πυριγενή (γάβροι, δουνίτες κ.α). Συνήθως εντοπίζεται σε υπερβαστικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και σε διάφορους τύπους σχιστολίθων.

Τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου αποτελούν παράγωγα του  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Υπό κανονικές συνθήκες θα έπρεπε να έχουν ιώδη χρωματισμό, όμως, εμφανίζονται συνήθως πράσινα εξαιτίας ορισμένου ενδομοριακού μετασχηματισμού. Απ' αυτά σημαντικότερα είναι το χλωρίδιο του τρισθενούς χρωμίου (ή χρωμικό χλωρίδιο) και κυρίως η άνυδρη μορφή του, το τριχλωριούχο χρώμιο,  $\text{CrCl}_3$ . Το τελευταίο έχει μώβ χρώμα. Η κυριότερη ένυδρη μορφή είναι η  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με σκούρο πράσινο χρώμα. Το υδροξείδιο του τρισθενούς χρωμίου,  $\text{Cr(OH)}_3$  αποτελεί ένωση αδιάλυτη στο νερό με εφαρμογές σαν πηκτικό μέσο και καταλύτης σε οργανικές αντιδράσεις.(1), (12)

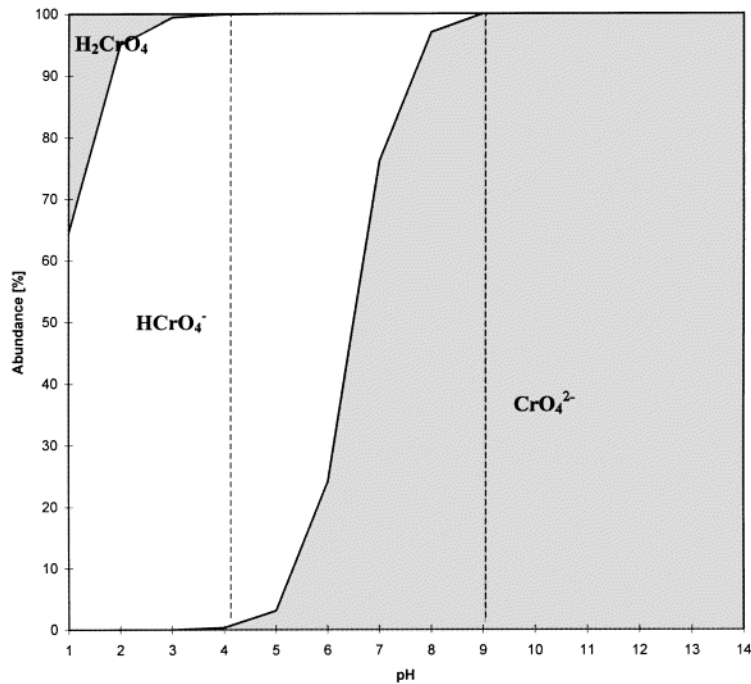
Το τρισθενές χρώμιο συμπεριφέρεται ως ένα ισχυρό οξύ κατά Lewis και εύκολα σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα όταν συνδέεται με υδροξύλια ( $\text{OH}^-$ ), θειικά άλατα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+$ ), κυανίδιο ( $\text{CN}^-$ ), φθορίδια ( $\text{F}^-$ ), χλωρίδια ( $\text{Cl}^-$ ) και άλλους φυσικούς ή συνθετικούς οργανικούς συνδέτες που περιέχουν οξυγονούχες, αζωτούχες ή θειϊκές ομάδες. (3),(13) Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου,  $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ , είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα, ικανά να οξειδώνουν το  $\text{Cr(III)}$  σε  $\text{Cr(VI)}$ . Η οξείδωση του  $\text{Cr(III)}$  από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλα χημικά είδη, έχει αναφερθεί ότι είναι μηδαμινή, αν και βρέθηκε ότι τα οξείδια του μαγγανίου μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης (3). Στο παρακάτω διάγραμμα(διάγραμμα 1.2) απεικονίζονται τα διάφορα χημικά είδη του τρισθενούς χρωμίου σε εξάρτηση με το PH του υδατικού μέσου:



Διάγραμμα 1.2. Χημικά είδη τρισθενούς χρωμίου σε εξάρτηση με το pH του υδατικού μέσου.

Το **εξασθενές χρώμιο, ή Cr(VI)**, δεν απαντάται στη φύση ελεύθερο, παρά μόνο σε κάποια σπάνια ορυκτά, όπως ο κροκοίτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) και ο λοπεζίτης ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Γι' αυτό και όπου αλλού συναντάται, θεωρείται αποτέλεσμα ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Το εξασθενές χρώμιο είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς τρισθενές όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη, στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, ενώ η σχετική αναλογία τους εξαρτάται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του Cr(VI). Η εξάρτηση από το pH απεικονίζεται στο διάγραμμα 1.3:



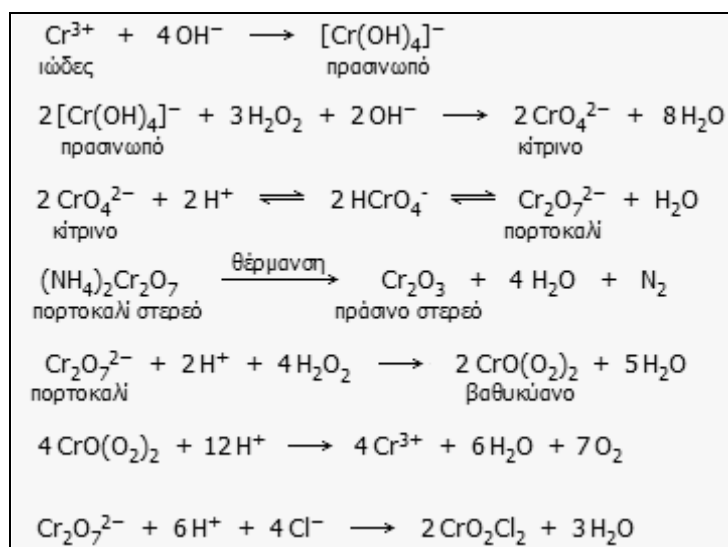


Διάγραμμα 1.3: Περιεκτικότητα των μορφών Cr(VI) σε υδατίνα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση Cr(VI)  $1 \cdot 10^{-6}$  M και σε εύρος pH 1 έως 14. (3)

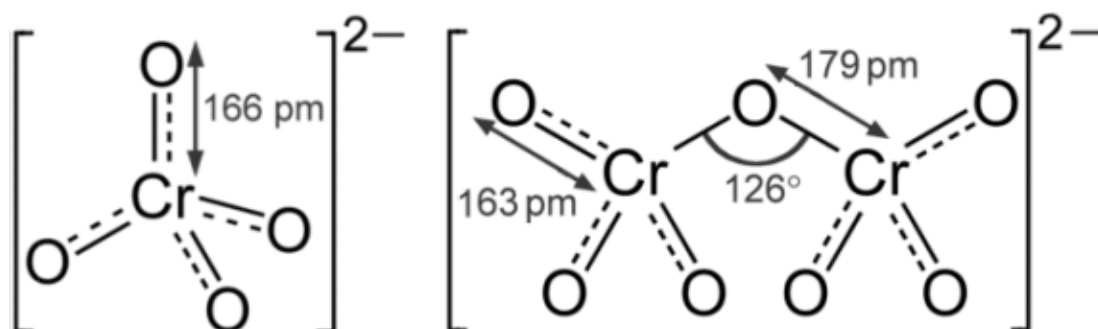
Απαντάται κυρίως με τη μορφή οξειδίου, του τριοξειδίου CrO<sub>3</sub>. Το τριοξείδιο του χρωμίου, CrO<sub>3</sub>, είναι όξινο οξείδιο ή όξινος ανυδρίτης χρωμικού οξέος. Στο νερό σχηματίζει χρωμικό οξύ και αντιδρώντας με βάση σχηματίζει χρωμικά άλατα. Είναι ιδιαίτερα ισχυρή οξειδωτική ένωση. Σε στερεή μορφή έχει σκούρο πορτοκαλέρυθρο γρανιτικό χρώμα. Χρησιμοποιείται σε επιμεταλλώσεις, αλλά είναι ισχυρά τοξικό. (13)

Το εξασθενές χρώμιο σχηματίζει χρωμικά και διχρωμικά άλατα. Τα χρωμικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). Είναι δυσδιάλυτα στο νερό με εξαίρεση τα χρωμικά άλατα των αλκαλίων, του αμμωνίου, του μαγνησίου και του ασβεστίου. Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Τα χρωμικά ιόντα, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, με οξύτιση μετατρέπονται αντιστρεπτά σε διχρωμικά ιόντα, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>. Η ισορροπία χρωμικών-διχρωμικών ιόντων είναι μία από τις πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις του Cr(VI). Τα διχρωμικά ιόντα είναι σχετικά ισχυρά οξειδωτικά σε όξινα διαλύματα και παρέχουν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με ανόργανες αναγωγικές ουσίες και οργανικές ενώσεις, οπότε το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III). Χαρακτηριστική είναι η αντίδραση των διχρωμικών ιόντων με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε όξινο διάλυμα, κατά την οποία παράγεται έντονα κυανή υπεροξειδική ένωση του χρωμίου με πιθανό τύπο CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Η τελευταία διασπάται ταχύτατα σε υδατικά διαλύματα. Η αντίδραση σχηματισμού CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανίχνευση τόσο των διχρωμικών ιόντων, όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα. (11) Οι κυριότερες χημικές αντιδράσεις του Cr(VI) καθώς και η

δομή του χρωμικού και του διχρωμικού ιόντος απεικονίζονται στις ακόλουθες εικόνες(1.3,1.4):



Εικόνα 1.3: Κυριότερες χημικές αντιδράσεις εξασθενούς χρωμίου.(12)



Εικόνα 1.4: Δομή χρωμικού και διχρωμικού ιόντος.

#### ❖ Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις χρωμίου (τετρασθενές-πεντασθενές).

Το οξείδιο αυτής της οξειδωτικής μορφής είναι το διοξείδιο,  $\text{CrO}_2$ . Η φυσική μορφή του είναι μαύροι κρύσταλλοι. Εμφανίζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, γι αυτό βρίσκει εφαρμογές ως συνθετικός μαγνήτης και σχηματίζεται με θερμική αποσύνθεση διχρωμικών ενώσεων.

Άλλες ενώσεις τετρασθενούς χρωμίου είναι οι αλογονούχες:  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrBr}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$  οι οποίες δεν είναι σταθερές στο νερό. Ενώσεις χρωμίου με αριθμό οξείδωσης +5 αναφέρονται το χρωμικό βάριο,  $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ , και το πτητικό  $\text{CrF}_5$ . (1)

### 1.4.2 Χαρακτηριστικές Ενώσεις Χρωμίου

Το βασικό μέταλλευμα χρωμίου είναι το ορυκτό τρισθενούς χρωμίου, **χρωμίτης**,  $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$  (εικόνα 1.5). Περίπου τα 2/5 χρωμίτη που υπάρχουν στον κόσμο και από τα οποία εξορύσσεται χρώμιο είναι συγκεντρωμένα στη Νότια Αφρική, στο Καζακστάν, στην Ινδία, στη Ρωσία και την Τουρκία.



Εικόνα 1.5: Δείγμα Χρωμίτη,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (1)

Υπάρχουν και ορισμένα σπάνια ορυκτά όπου το χρώμιο είναι εξασθενές από τα οποία το γνωστότερο είναι ο **κροκοϊτης**, με χημικό τύπο  $\text{PbCrO}_4$  (χρωμικός μόλυβδος, Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6: Κροκοϊτης ( $\text{PbCrO}_4$ ) από Τασμανία (1)

Οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου παίζουν σημαντικό ρόλο όταν πρόκειται να προσδιοριστούν ποιες ενώσεις σχηματίζονται στο περιβάλλον. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.4) παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις με βάση τον αριθμό οξείδωσης του χρωμίου.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΩΣΗΣ-ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
-2	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_5)]$
-1	Καρβουνίλιο του χρωμικού (-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_{10})]$
0	Στοιχειακό Χρώμιο Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	$\text{Cr}^0$ $\text{Cr}(\text{CO})_6$
+1	Διπυριδικό χρώμιο (=L)	$[\text{Cr}(\text{L})_3]$
+2	Οξείδιο του χρωμίου (II) Φθοριούχο χρώμιο (II) Χλωριούχο χρώμιο (II) Θειούχο χρώμιο (II)	$\text{CrO}$ $\text{CrF}_2$ $\text{CrCl}_2$ $\text{CrS}$
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου(III)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{CrF}_2$ $\text{CrCl}_2$ $\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	$\text{CrO}_2$ $\text{CrF}_4$
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	$\text{BaCrO}_4$ $\text{CrF}_5$
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	$\text{BaCrO}_4$ $\text{CrO}_4^{2-}$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Πίνακας 1.4: Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων.

Το χρώμιο σχηματίζει ενώσεις με το οξυγόνο (οξείδια), με τα αλογόνα, αλλά και με άλλα στοιχεία. Οι κυριότερες χημικές ενώσεις του χρωμίου με τη μορφή  $\text{Cr}_x\text{A}_y$  δίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.5:

ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	
Φθορίδια	CrF <sub>2</sub> , CrF <sub>3</sub> , CrF <sub>4</sub> , CrF <sub>5</sub> , CrF <sub>6</sub>
Χλωρίδια	CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>4</sub>
Ιωδιούχα	CrI <sub>2</sub> , CrI <sub>3</sub> , CrI <sub>4</sub>
Βρωμίδια	CrBr <sub>2</sub> , CrBr <sub>3</sub> , CrBr <sub>4</sub>
Οξειδία	CrO <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Νιτρίδια	CrN
Τελλουρίδια	Cr <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Σεληνίδια	CrSe
Σουλφίδια	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Καρβονύλια	Cr(CO) <sub>6</sub>

Πίνακας 1.5: Χημικές Ενώσεις χρωμίου

#### ❖ Οξειδία του χρωμίου

Το χρώμιο σχηματίζει τέσσερα κύρια οξειδία, με τους αριθμούς οξειδωσης +2, +3, +6 και με χημικούς τύπους CrO<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CrO<sub>3</sub>. Τα δύο τελευταία είναι σημαντικά από την άποψη των τεχνικών εφαρμογών τους. Το CrO<sub>2</sub> έχει τη μορφή ενός κρυσταλλικού στερεού με μαύρο χρώμα. Το σημείο τήξεώς του είναι στους 400 °C. Το Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρασκευάζεται κατά την πύρωση του διχρωμικού νατρίου με παρουσία άνθρακα ή θείου. Είναι πράσινο κρυσταλλικό στερεό, αδιάλυτο στο νερό και ελάχιστα διαλυτό σε ανόργανα οξέα και βάσεις και τήκεται τους 2.435°C. Απαντάται και υπό ένυδρη κρυσταλλική μορφή, γνωστή ως «άλας του Guignet». Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χρωστική ύλη.

Το CrO<sub>3</sub> προκύπτει κατά την κατεργασία του διχρωμικού νατρίου με θειικό οξύ. Είναι κόκκινο κρυσταλλικό στερεό, υγροσκοπικό, που τήκεται στους 196°C, με ταυτόχρονη μερική διάσπαση του. Αποτελεί δραστικό οξειδωτικό μέσο, αφού αντιδρά με πολλά οργανικά αντιδραστήρια. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, βρίσκει εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις. Χρησιμοποιείται κυρίως στις επιχρωμιώσεις και για τον χρωματισμό κεραμικών προϊόντων.

#### ❖ Άλατα του δισθενούς και τρισθενούς χρωμίου

Παρουσιάζουν έντονο αναγωγικό χαρακτήρα, τείνοντας να μετατραπούν σε άλατα του Cr(III). Η διατήρησή τους δεν είναι δυνατή παρά μόνο απουσία αέρα. Είναι παράγωγα του Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Παρουσιάζουν κανονικά ιώδη χρωματισμό, όμως, εμφανίζονται συνήθως πράσινα εξαιτίας ενδομοριακού μετασχηματισμού. Από αυτά, σημαντικότερα είναι το τριχλωριούχο χρώμιο (CrCl<sub>3</sub>) και το θειικό τρισθενές χρώμιο [Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], το οποίο, κατά την ανάμιξή του με θειικό κάλιο (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), παρέχει ιώδεις κρυστάλλους στυπτηρίας χρωμίου με χημικό τύπο [K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]

.24H<sub>2</sub>O]. Τέλος με παρουσία αμμωνίας, παρέχουν μια σειρά συμπλόκων αλάτων, που είναι γνωστά ως χρωμαμίνες.

#### ❖ Χρωμικά και Διχρωμικά Άλατα

Είναι παράγωγα του CrO<sub>3</sub>, του ανυδρίτη του χρωμικού (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) και του διχρωμικού οξέος (H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Από τα χρωμικά άλατα, σημαντικότερο είναι το χρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), κίτρινο κρυσταλλικό στερεό, ευδιάλυτο στο νερό και τοξικό, που προκύπτει κατά την προσθήκη ανθρακικού καλίου (ποτάσας), σ' ένα διάλυμα διχρωμικού καλίου. Με την επίδραση των αλάτων του δισθενούς μολύβδου, καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα χρωμικού μολύβδου (PbCrO<sub>4</sub>), γνωστό και ως "κίτρινο του χρωμίου". Το "ερυθρό του χρωμίου", εξάλλου, αποτελείται από βασικό χρωμικό μόλυβδο.

Από τα διχρωμικά άλατα, τα οποία προκύπτουν με την προσθήκη οξέος στα διαλύματα των χρωμικών αλάτων, σημαντικότερο είναι το διχρωμικό κάλιο (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), πορτοκαλέρυθρο κρυσταλλικό στερεό. Πρόκειται για το σημαντικότερο από τα άλατα του χρωμίου, που παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με πύρωση του χρωμίτη, κατά την παρουσία ασβέστη και ανθρακικού καλίου. Είναι ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Με την προσθήκη του σε πυκνά διαλύματα θειικού οξέος, παράγονται δραστικά οξειδωτικά μίγματα, γνωστά με την ονομασία "χρωμοθειικά οξέα", που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση πολυάριθμων οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης, όπως είναι η μετατροπή των αλκοολών σε αλδεΐδες και κετόνες. Επίσης, βρίσκει εφαρμογή ως πρόστυμμα στις βαφές. Επίσης, υπό την επίδραση του φωτός, καθίσταται αδιάλυτη η ζελατίνη και έτσι είναι δυνατή η χρήση του στην φωτογραφία. Τέλος, χρησιμοποιείται, για τη δέψη των δερμάτων.

#### ❖ Χρωμικά ορυκτά και χρωμίτης

Τα χρωμικά ορυκτά είναι μία μικρή ομάδα σπάνιων ανόργανων ενώσεων, που σχηματίζονται από την οξείδωση των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού-σιδήρου-μολύβδου, τα οποία περιέχουν ελάχιστες ποσότητες χρωμίου. Μια αξιοσημείωτη εμφάνιση χρωμικών ορυκτών βρίσκεται στο Ντέντας της Τασμανίας και είναι γνωστή για τους μεγάλους, λαμπερούς, πορτοκαλόχρωμους πρισματικούς κρυστάλλους του κροκοΐτη, ο οποίος, παρά την πολύ μικρή οικονομική σημασία του, είναι ένα από τα πιο αξιοσημείωτα ορυκτά για τους συλλέκτες και τα μουσεία.

Ο χρωμίτης είναι ορυκτό οξείδιο του χρωμίου και του σιδήρου με χημικό τύπο (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), το οποίο έχει σχετικά μεγάλη σκληρότητα, μεταλλική λάμψη και μαύρο χρώμα. Ο χρωμίτης αποτελεί την κύρια εμπορική πηγή εξαγωγής χρωμίου και είναι το μέλος μιας σειράς ορυκτών, γνωστής ως ομάδα των σπινελίων. Ένα άλλο μέλος της σειράς, που απαντά στην φύση, είναι ο μαγνησιοχρωμίτης, ένα ορυκτό οξείδιο του μαγνησίου και του χρωμίου (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ο χρωμίτης βρίσκεται

συνήθως με τη μορφή εύθρυπτων μαζών σε περιδοτίτες, σερπεντίνες και άλλα βασικά εκρηξιγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Σπανιότερα απαντά με τη μορφή κρυσταλλικών εγκλεισμάτων σε διαμάντια. Τα παλαιότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα χρωμίτη είναι του σερπεντίνη και βρίσκονται στους Λόφους Μπέιρ, κοντά στη Βαλτιμόρη (ΗΠΑ). Οι κύριες περιοχές εξόρυξης χρωμίτη είναι, κατά σειρά σημασίας, η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Αλβανία, οι Φιλιππίνες, η Ζιμπάμπουε, η Τουρκία, η Βραζιλία, η Ινδία και η Φιλανδία. Ο χρωμίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Η σκληρότητα του είναι 5.5 και το ειδικό βάρος του 4.5- 4.8. (2)

### **1.4.3 Χαρακτηριστικά Ενώσεων χρωμίου**

Οι διάφορες ενώσεις χρωμίου που βρίσκουμε στο έδαφος και στα νερά, προέρχονται από τη διάβρωση πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο ή σε περιοχές με ηφαιστειακή δραστηριότητα από τις εκρήξεις ηφαιστειών (3).

Οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου χαρακτηρίζονται από έντονα χρώματα. Τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του Cr (III)) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)).

Το βασικό χαρακτηριστικό των ενώσεων του Cr(III) είναι η σταθερότητά τους, η οποία ανά περίπτωση οφείλεται στη μεγάλη πλειοψηφία των ενώσεων του Cr(III) που είναι εξαεδρικές. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που επιτρέπει σε πλήθος πολύπλοκων ενώσεων του Cr(III) να παραμένουν σε στερεά μορφή.

Στη χημική βιομηχανία, οι περισσότερες ενώσεις χρωμίου παράγονται από το διχρωμικό νάτριο που αποτελεί και την κύρια πρώτη ύλη. Τα χημικά τα οποία παρασκευάζονται από διχρωμικό νάτριο, περιλαμβάνουν το χρωμικό οξύ, το οξειδίο του χρωμίου και το διχρωμικό κάλιο .

Τέλος, όλες οι ενώσεις χρωμίου είναι σημαντικά πυκνότερες από το νερό με ειδικό βάρος που κυμαίνεται από 1.77 (για το ένυδρο θειικό χρώμιο) έως 6.10 (για το σεληνιούχο χρώμιο (II)). Επομένως, τα κορεσμένα πυκνά διαλύματα ενώσεων χρωμίου τείνουν να βυθίζονται στη στήλη των υπογείων υδάτων.

## 1.5 Παραγωγή και Χρήσεις χρωμίου

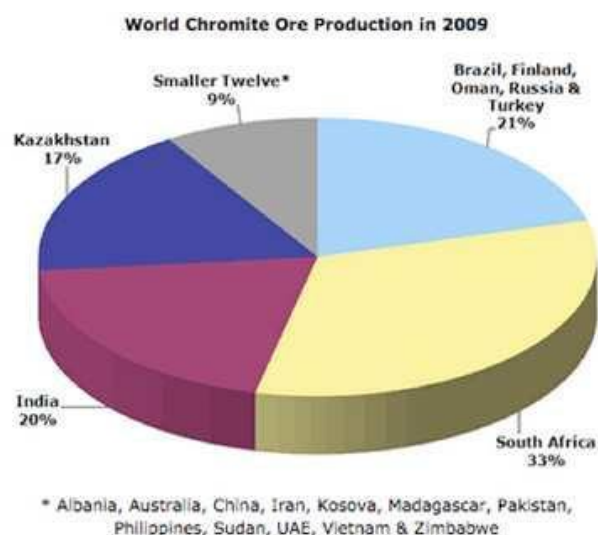
### 1.5.1 Παγκόσμια παραγωγή χρωμίου

Το χρώμιο εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης. Η μοναδική πηγή χρωμίου είναι τα χρωμίουχα μέλη της ομάδας των σπινελλίων:  $R_{2+}R_{3+}O_4$  (όπου  $R_{2+}$  είναι τα μέταλλα Mg,  $Fe_{2+}$ , Mn, Zn, Ni και  $R_{3+}$  τα μέταλλα Cr, Al,  $Fe_{3+}$ , Ti,  $V_{3+}$ ). Ο γενικός τύπος του χρωμίτη είναι:  $(Fe_{2+}, Mg)O(Cr, Al, Fe_{3+})_2O_3$ . Η περιεκτικότητα των φυσικών χρωμιτών σε  $Cr_2O_3$  κυμαίνεται στο 40–60%. Ως όριο εκμεταλλευσιμότητας τους θεωρείται η περιεκτικότητά τους σε χρώμιο να ανέρχεται περίπου στο 30%. (14)

Το 2009 η παγκόσμια εξόρυξη/παραγωγή χρωμίτη ανήλθε σε περίπου 18,9 εκατομμύρια τόνους. Το 95.2% χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλουργία, το 2,2% σε χυτήρια, το 1.6% στη χημική βιομηχανία και το 0.8% σε πυρίμαχα υλικά.(16) Το 2011 η εξόρυξη χρωμίτη παγκοσμίως υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε περίπου 24 εκατομμύρια τόνους .

Αποτελεί μεταλλευτική δραστηριότητα περίπου 20 χωρών, αλλά το 80% της παραγωγής χρωμίτη συγκεντρώνεται σε τέσσερις χώρες: στη Νότιο Αφρική (>45%), το Καζακστάν, την Ινδία και σε μικρότερη έκταση την Τουρκία, όπως απεικονίζεται και στο σχήμα που ακολουθεί .

Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία της Υπηρεσίας Γεωλογικών Ερευνών των ΗΠΑ (US Geological Survey) τα παγκόσμια αποθέματα χρωμίτη υπερβαίνουν τους 12 δισεκατομμύρια τόνους και επαρκούν να καλύψουν τη ζήτηση για αιώνες.



Εικόνα 1.7: Κατανομή της παραγωγής μεταλλευμάτων χρωμίτη ανά χώρα.(17)

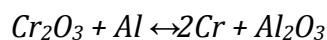


Το χρώμιο παράγεται σε δύο μορφές: ως σιδηροχρώμιο και ως μεταλλικό χρώμιο με αναγωγή του  $Cr_2O_3$ .(1)

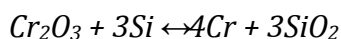
Το σιδηροχρώμιο παράγεται με αναγωγή του χρωμίτη,  $FeCr_2O_4$ , με κοκ σε καμίους ηλεκτρικού τόξου. Με την αντικατάσταση του κοκ (αναγωγικό μέσο) με σιδηροπυρίτιο παράγεται σιδηροχρώμιο με μικρή περιεκτικότητα άνθρακα. Το κράμα αυτό (Fe-Cr) χρησιμοποιείται απευθείας ως πρόσθετο για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα και σκληρών χρωμοχάλυβων.

Το μεταλλικό χρώμιο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη οξείδιο του χρωμίου (III),  $Cr_2O_3$ . Το  $Cr_2O_3$  παρασκευάζεται με οξείδωση (με αέρα) του χρωμίτη,  $FeCr_2O_4$  με σύντηξη με μίγμα  $Na_2CO_3$  και  $NaNO_3$  ή με υπεροξείδιο του νατρίου,  $Na_2O_2$ .

Το λαμβανόμενο τήγμα διαλύεται στο νερό και παρέχει  $Na_2CrO_4$  το οποίο στη συνέχεια ανάγεται με άνθρακα σε  $Cr_2O_3$ . Το  $Cr_2O_3$  ,με αργιλιθερμική διεργασία ανάγεται από το μεταλλικό αργίλιο το οποίο οξειδώνεται σε οξείδιο του αργιλίου, με βάση την αντίδραση:



Ακόμα το  $Cr_2O_3$  ανάγεται σε μετάλλικο χρώμιο από το πυρίτιο, με βάση την αντίδραση:



### **1.5.2 Χρήσεις Χρωμίου**

Οι ενώσεις του χρωμίου εμφανίζουν πληθώρα εφαρμογών στις βιομηχανικές διεργασίες. Οι κύριοι τομείς της βιομηχανίας στους οποίους χρησιμοποιείται το χρώμιο είναι (18),(19),(20):

- βυρσοδεψία
- βαφική
- υφαντουργία
- μεταλλουργία
- γαλβανοπλαστική
- φωτογραφική
- ξυλεία
- βιομηχανίες τσιμέντου, κεραμικών
- βιομηχανίες αυτοκινήτων
- πετροχημεία
- παρασκευή μαγειρικών σκευών
- παρασκευή χημικών, φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων
- παρασκευή λιπασμάτων

Το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου (67-75%) χρησιμοποιείται στον κλάδο της μεταλλουργίας. Οι μεταλλοβιομηχανίες χρησιμοποιούν πολλές ενώσεις του Cr(VI) ως επιστρώσεις προστασίας μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση, επειδή συνδυάζουν σημαντικές ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση από τον αέρα, αλλά και από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, αντίσταση στη φθορά και μεγάλη σκληρότητα .(21)

Η πιο σημαντική εφαρμογή του χρωμίου είναι η εισαγωγή του στην σύνθεση διαφόρων κραμάτων και κυρίως του σιδήρου. Τα κυριότερα κράματα, στην σύνθεση των οποίων υπεισέρχεται το χρώμιο, είναι οι χάλυβες. Οι χάλυβες είναι κράματα σιδήρου-άνθρακα και προσθηκών, όπου ο σίδηρος βρίσκεται σε ποσοστά >50% και ο άνθρακας <2%. Οι χάλυβες διακρίνονται σε «κοινούς χάλυβες» (όταν οι προσθήκες είναι ασήμαντες), «ελαφρά κραματωμένους χάλυβες» (με προσθήκες <5%) και «ισχυρά κραματωμένους χάλυβες» (με προσθήκες >5%).

Στα σιδηρούχα κράματα χάλυβα, το Cr βελτιώνει σημαντικά την αντοχή στον εφελκυσμό, τη σκληρότητα και την αντοχή σε θερμικές διεργασίες. Επιπλέον, βελτιώνει, σε μικρότερο, όμως, βαθμό άλλες ιδιότητες, όπως η ελατότητα και η ελαστικότητα, ενώ μειώνει τη δυνατότητα επεξεργασίας του χάλυβα. Το χρώμιο σε υψηλές περιεκτικότητες με ταυτόχρονη μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα δίνει υψηλή σκληρότητα και υψηλή αντοχή στη διάβρωση. Η τελευταία αυτή ιδιότητα οφείλεται στις ανοξειδωτές ιδιότητες του χρωμίου. Συγκεκριμένα, σχηματίζονται οξείδια, τα οποία, όμως, εμποδίζουν την περαιτέρω διάβρωση. Η βασικότερη χρήση αυτής της ιδιότητας γίνεται στους ανοξειδωτους χάλυβες. Η αύξηση της σκληρότητας του χάλυβα με προσθήκη Cr οφείλεται στο σχηματισμό καρβιδίων τύπου  $(Fe,Cr)_3C$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$  και  $(Cr,Fe)_{28}C_6$ . Το χρώμιο σε περιεκτικότητα 1-5% σε χάλυβα με άνθρακα 0,8-1,2% δίνει βρωμιούχα καρβίδια που προκαλούν αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής του χάλυβα στη φθορά λόγω τριβής. Από την άλλη, χρώμιο σε περιεκτικότητα 0,5-1% σκληραίνει ασθενέστατα το φερρίτη και μεταξύ των συνηθέστερων προσθηκών το χρώμιο έχει τη μικρότερη επιρροή στη σκλήρυνση του φερρίτη. Τα κυριότερα κράματα του χρωμίου καθώς και οι εφαρμογές τους απεικονίζονται στον πίνακα 1.6.(22),(23)

<b>ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΡΩΜΙΟΥ</b>	<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ</b>	<b>ΧΡΗΣΕΙΣ</b>
Χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο	1-3% Cr, 0.5-1.5% C	Μαχαιροπίρουνα, εργαλεία (λίμες, άκμονες)
Χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο	10% Cr, 1% C 13% Cr, 2% C Cr, Co ή Cr, Si, Bo	Χάλυβες τριβείων, εργαλείων χαμηλής παραμόρφωσης, χάλυβες κατασκευής βαλβίδων
Ανοξείδωτοι χάλυβες πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε C	13-20% Cr, 7-15% Ni, προσμίξεις (Mo,Ti,Nb)	Εξαρτήματα βιομηχανίας τροφίμων, ιατρικά όργανα, μαχαιροπίρουνα
Πυρίμαχοι χάλυβες, Κράματα	30% Cr, Al, Si, Mn, Mo, Bo	Τμήματα καμίνων, στοιχεία λεβήτων, εξαρτήματα μηχανών
Πυρίμαχοι χυτοσίδηροι	30% Cr	Εσχάρες φούρνων
Χυτοσίδηροι ανθεκτικοί στην φθορά	0.7-2% Cr	Κύλινδροι ελασματουργίας, οδοντωτοί τροχοί, σκαπτικά γεωργικά εργαλεία

Πίνακας 1.6: Τα κυριότερα κράματα του χρωμίου και οι χρήσεις τους.

Στη Χημική βιομηχανία το εξασθενές χρώμιο έχει ευρεία εφαρμογή, επίσης σε ποσοστό από 11-15% για την παραγωγή χρωμιούχων αλάτων, στις επιχρωμιώσεις, στην χρωματουργία και στην υφαντουργία.

Οι επιχρωμιώσεις εφαρμόζονται για λειτουργικούς και διακοσμητικούς σκοπούς. Στην πρώτη περίπτωση, το χρώμιο δημιουργεί προστατευτικές επικαλύψεις που αποδίδουν στα αντικείμενα υψηλή αντοχή στη διάβρωση και στην οξείδωση από χημικά αντιδραστήρια και τον αέρα, αντίσταση στη φθορά και σκληρότητα. Χρησιμοποιούνται κυρίως διαλύματα χρωμικού οξέος. Οι επιχρωμιώσεις που γίνονται για διακοσμητικούς σκοπούς χρησιμοποιούν είτε με χρωμικό οξύ, είτε με διάλυμα διαλυτού τρισθενούς χρωμίου. Και οι δύο τύποι επιχρωμιώσεων λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό δυναμικό για την πρόκληση χημικής αναγωγής. Στις εφαρμοζόμενες επιφάνειες σχηματίζεται οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου. Τυπική είναι η διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου.

Στην κλωστοϋφαντουργία το χρώμιο το συναντάμε στο φινίρισμα, στις βαφές των ρούχων, στο καθαρισμό, στην απολίπανση κ.α. Επιπρόσθετα, απαντάται και σε βαφές υφασμάτων-δέρματος, σε χρώματα και σε μελάνια. Τα άλατα του Cr(VI) (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βυρσοδεψία για την κατεργασία δερμάτων (δέψη) καθώς η διαδικασία γίνεται ταχύτατα και τα δέρματα που παράγονται έχουν μεγαλύτερη αντοχή. Η συνήθης πρακτική, χρησιμοποιεί μία διαλυτή ένωση τρισθενούς χρωμίου και έναν παράγοντα συγκάλυψης που επιτρέπει στο χρώμιο να διεισδύει αποτελεσματικά στο δέρμα. Έτσι, το χρώμιο συμπλοκοποιείται με τις πρωτεΐνες του δέρματος, οπότε επιβραδύνεται ο τελικός μετασχηματισμός σε χρωμικό οξείδιο. Αυτό χαρίζει στο δέρμα ανθεκτικότητα στο νερό και ελαστικότητα, χαρακτηριστικά σημαντικά για τις περαιτέρω χρήσεις του. Παρόλα αυτά η υψηλή τοξικότητα των χρωμικών αλάτων έχει οδηγήσει τη βιομηχανία στην σταδιακή αντικατάστασή τους.

Η χρήση του Cr(VI) συναντάται και στη συντήρηση του ξύλου και συγκεκριμένα για την παραγωγή χρωμιωμένου αρσενικού χαλκού (chromate copper arsenate-CCA). Χρωμικό οξύ συνδυάζεται με οξείδια του χαλκού και του αρσενικού δημιουργώντας διάλυμα τοξικό ως προς τους μικροοργανισμούς που αποσυνθέτουν το ξύλο. Το διάλυμα διαχέεται στο εσωτερικό του ξύλου, όπου το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές. Ο χαλκός, το αρσενικό και το χρώμιο δημιουργούν μια ισχυρή δομή και καθιστούν ανθεκτικό στην αποσύνθεση το ξύλο, ακόμη και σε υγρά περιβάλλοντα, προσδίδοντάς του χρόνο ζωής περισσότερο από 40 χρόνια.

Μία ακόμη σημαντική εφαρμογή του χρωμίου είναι αυτή για την παραγωγή πυρίμαχων υλικών. Οι πυρίμαχες εφαρμογές σχετίζονται με την υψηλή θερμική αντίσταση και το υψηλό σημείο τήξης του χρωμίτη και του οξειδίου του τρισθενούς χρωμίου. Έτσι, το χρώμιο σε μορφή μιγμάτων χρωμίτη και μαγνησίτη, χρησιμοποιείται για την κατασκευή υψικάμινων, τσιμεντοκλιβάνων, καλουπιών για ψήσιμο τούβλων κ.α. Η χρήση αυτή βέβαια, έχει μειωθεί λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών από τον πιθανό σχηματισμό εξασθενούς χρωμίου.

Τέλος, ενώσεις χρωμίου βρίσκουν και ποικίλες άλλες εφαρμογές ως χρωστικές ύλες, σε υφάσματα, ως καταλύτες, στην παραγωγή χρωμικών αλάτων κ.α. Ο χρωμικός μόλυβδος ( $PbCrO_4$ ), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική, χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Επίσης, το οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου ( $Cr_2O_3$ , εικόνα 1.11) χρησιμοποιείται ως πράσινο χρώμα στην υαλοποιία, στα πλαστικά αλλά και στην κεραμική.

Ως καταλύτες, οι ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή υδρογονανθράκων. Επίσης, οξείδια σιδήρου και χρωμίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες ως καταλύτες της αντίδρασης αερίου

μονοξειδίου του άνθρακα με ατμούς νερού , ενώ ο χρωμικός χαλκός , $Cu_2Cr_2O_5$ , είναι ένας χρήσιμος καταλύτης στην αντίδραση υδρογόνωσης (24) .

Ως συνέπεια της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του χρωμίου, το στοιχείο αυτό έχει εξελιχθεί σε σοβαρό ρύπο των φυσικών οικοσυστημάτων, καθώς το χρώμιο διαφεύγει σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα. Έτσι, με βάση και την Οδηγία 2002/95/EC για περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την απελευθέρωση του στα οικοσυστήματα, υπάρχει η τάση μείωση της χρήσης ενώσεων εξασθενούς χρωμίου. Η ρύπανση των φυσικών οικοσυστημάτων με χρώμιο αποτελεί κίνδυνο και για την ανθρώπινη υγεία (19).

## **1.6 Εκπομπές και Παρουσία Χρωμίου στο Περιβάλλον**

### **1.6.1 Προέλευση και Επίπεδα Χρωμίου στην φύση**

Το χρώμιο είναι ένα φυσικό στοιχείο που στη φύση το συναντάμε σε πετρώματα, στα ζώα, στα φυτά, στο έδαφος, σε ηφαιστειακή σκόνη και στον αέρα. Ως συστατικό των φυτικών και ζωικών ιστών, εντοπίστηκε και αναφέρθηκε πρώτη φορά το 1948 (25). Η περιεκτικότητα του χρωμίου ποικίλει ανάλογα με το είδος αλλά και την κατάσταση στην οποία βρίσκεται. Στο έδαφος το βρίσκουμε ως ορυκτό στο φλοιό της γης και έχει διαπιστωθεί ότι είναι το 21<sup>ο</sup> στοιχείο σε αφθονία, με μια μέση περιεκτικότητα 100 ppm. Το χρώμιο δεν το συναντάμε ελεύθερο στη φύση αλλά ενωμένο με άλλα στοιχεία (π.χ. το οξυγόνο). Στην ατμόσφαιρα, το σωματίδια χρωμίου περιφέρονται, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα τελικά καταλήγουν κατά κύριο λόγο στο έδαφος και στο νερό ή ακόμα στα φυτά και στα ζώα (26).

Συνήθως, το χρώμιο που συναντάμε στο περιβάλλον βρίσκεται υπό τη μορφή του τρισθενούς χρωμίου. Οι βιομηχανίες (χρωμάτων, μεταλλουργίας, βυρσοδεψίας, βιομηχανίες ξύλου, βιομηχανίες πυρίμαχων κ.α) αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή εξασθενούς χρωμίου, καθώς απελευθερώνουν πλήθος ενώσεων εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Βέβαια εκτός από τις βιομηχανίες αυξημένες συγκεντρώσεις χρωμίου μπορεί να οφείλονται και σε φυσική προέλευση (διάλυση χρωμίου). Στον αέρα και στο καθαρό νερό το Cr(VI) είναι σταθερό, αν ωστόσο έρθει σε επαφή με οργανική ύλη (στο νερό, στο έδαφος, στον αέρα ή ακόμα και σε οργανισμούς) ανάγεται σε Cr(III). Το εξασθενές επίσης μπορεί να διυλιστεί από το έδαφος με αποτέλεσμα να καταλήξει σε υπόγεια νερά και από εκεί να μεταναστεύσει σε επιφανειακά νερά (Stanin and Pirnie, 2004). Από τα παραπάνω καταλήγουμε στο ότι τόσο οι φυσικές όσο και οι ανθρωπογενείς πηγές μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένα επίπεδα εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον (έδαφος, νερά) (27).

Στο περιβάλλον η συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά των ενώσεων του χρωμίου μεταβάλλονται συνεχώς με αποτέλεσμα ο εντοπισμός της πηγής ρύπανσης αλλά και της κίνησης των ρύπων σε ένα χερσαίο ή σε ένα υδάτινο ενδιαίτημα να είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια συγκέντρωσης του χρωμίου στη φύση.

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Φυσικά εδάφη	5–3000 mg kg <sup>-1</sup>	Skeffington et al. (1976)
Οφιόλιθοι	634–125000 mg kg <sup>-1</sup>	Adriano (1986)
Θαλάσσιο νερό	0–0.5 µg l <sup>-1</sup>	Pawlisz (1997)
Αέρας	1–545000 ng m <sup>3</sup>	Pawlisz (1997)
	100 ng m <sup>3</sup>	USEPA (1983)
Φυτά	0.006–18 mg kg <sup>-1</sup>	Pawlisz (1997)
Ζώα	0.03–1.6 mg kg <sup>-1</sup>	Pawlisz (1997)

Πίνακας 1.7: Τυπικές συγκεντρώσεις χρωμίου στο περιβάλλον

Στα περισσότερα πετρώματα η περιεκτικότητα του χρωμίου κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στο έδαφος το ποσοστό του χρωμίου κυμαίνεται από 1-3000mg/kg ενώ στα περισσότερα εδάφη το ποσοστό συνήθως κυμαίνεται σε χαμηλότερες τιμές από 2-60 mg/kg (28).

Στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα τα φυσιολογικά επίπεδά του χρωμίου κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 µg/L. Όσον αφορά το χρώμιο στα γλυκά νερά (δηλαδή σε ποτάμια και λίμνες) που εμφανίζεται με τη μορφή ιζημάτων οι τιμές του βρίσκονται μεταξύ 26µg/l -5,2mg/l, ενώ στους ωκεανούς υπάρχει θα δούμε ένα εύρος τιμών από 5-800 µg/l (28). Στην ατμόσφαιρα (σε μη ρυπασμένες περιοχές ή βιομηχανικές ζώνες) τα ποσοστά του χρωμίου είναι σε συγκεντρώσεις < 0,1 µg/m<sup>3</sup>.

### 1.6.2 Το χρώμιο στην Ατμόσφαιρα

Το χρώμιο απαντάται στην ατμόσφαιρα σε υγρή και σε στερεή κατάσταση. Το 30-40% της συνολικής ποσότητας του χρωμίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από φυσικές πηγές ενώ το υπόλοιπο 60-70% από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας με χρώμιο είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η διάβρωση του εδάφους (πετρωμάτων), καθώς επίσης ο καπνός από τις πυρκαγιές δασών και τα αιωρούμενα σωματίδια θαλάσσιων αλάτων.

Όσον αφορά τις ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι: οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση των καυσίμων, η παραγωγή των χημικών ουσιών χρωμίου (χρωμικά, διχρωμικά άλατα κ.α.), βιομηχανίες τσιμέντου, παραγωγή φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες, επεξεργασία δέρματος, καύση των απορριμμάτων και ιλύς κ.α (Stanin and Pirnie, 2004). Μία επιπλέον πηγή χρωμίου στην ατμόσφαιρα κυρίως για τις χώρες που έχουν πετρώματα χρωμίτη είναι και η εξόρυξη του.

Οι μέσες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις χρωμίου ποικίλουν από 1 ng/m<sup>3</sup> στις αγροτικές έως 10 ng/m<sup>3</sup> στις ρυπασμένες αστικές περιοχές. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού χρωμίου έχουν παρατηρηθεί στο Νότιο Πόλο (5-13 pg/m<sup>3</sup>). Γενικά, οι συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού χρωμίου εξαρτώνται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, την εγγύτητα στις πηγές εκπομπής, την ποσότητα Cr που απελευθερώνεται και μετεωρολογικές παραμέτρους. Στον πίνακα 1.8 παρουσιάζονται αναλυτικά τα επίπεδα του χρωμίου στον αέρα.

<b>ΜΕΣΟ:ΑΕΡΑΣ</b>	<b>ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ: (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Cr(VI): (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>
Απομακρυσμένες Περιοχές	0,005-1,1		EPA (1985)
Αστικές Περιοχές	5,2-160		EPA (1985)
Αστικές Περιοχές	<2,0-7,3	0,4-1,5	Krystek & Ritsema (2007)
Αστικές, Περιαστικές, Αγροτικές	5-525		IARC (2012)
Κοντά σε Πύργους Ψύξης	50		EPA (1985)
Κοντά σε Χυτήρια	32-212	0,5-20,3	Krystek & Ritsema (2007)

Πίνακας 1.8: Τα επίπεδα του χρωμίου στον αέρα.

Το χρώμιο στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται με τη μορφή σωματιδίων και σταγονιδίων. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τις διάφορες πηγές διαφέρουν ως προς το μέγεθος (σωματιδιακοί διάμετροι: 0,1-50 μm). Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει την ακτίνα μετακίνησής τους στην ατμόσφαιρα. Κατά αυτόν τον τρόπο, τα μικρότερα σωματίδια που προκύπτουν από την καύση άνθρακα και από την παραγωγή τούβλων και χρωμικών (σωματιδιακή διάμετρος <1 μm) μεταναστεύουν

σε μεγάλες αποστάσεις. Από την άλλη, το χρώμιο σε μορφή μεγάλων σωματιδίων εναποτίθεται εύκολα και μεταναστεύει έτσι σε άλλα περιβάλλοντα (υδάτινα ή στερεό φλοιό). Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει ακόμη την επικινδυνότητα του χρωμίου, καθώς μόνο τα σωματίδια διαμέτρου 0,2-10 μm είναι αναπνεύσιμα και μπορούν να κατακρατηθούν στους πνεύμονες αυξάνοντας την καρκινική επικινδυνότητα.

Όπως και στα άλλα περιβάλλοντα, το χρώμιο στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται σε δύο σταθερές οξειδωτικές μορφές, Cr(III) και Cr(VI). Ωστόσο, η ατμοσφαιρική χημεία του Cr καθορίζεται και από τη μορφή των σταγονιδίων ή σωματιδίων. Η ατμοσφαιρική χημεία του χρωμίου έχει πολλά κοινά σημεία με την υδατική γεωχημεία του. Η μόνη διαφορά έγκειται στο pH που είναι πιο όξινο (pH~1) για τυπικά αερολύματα χρωμίου, ενώ στα σύννεφα και τα σταγονίδια το pH (~5) προσεγγίζει περισσότερο τις συνθήκες των υδάτων. Σε χαμηλά pH, τα συνήθη είδη του Cr(III) είναι  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  και  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ , ενώ του Cr(VI),  $\text{HCrO}_4$  και  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Το ποσό του εξασθενούς χρωμίου στα σταγονίδια μειώνεται από το σχηματισμό δυσδιάλυτων χρωμικών με κάποια μεταλλικά ιόντα όπως  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ . Σε σταγονίδια με υψηλότερο pH, το  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  καθιζάνει. Παρουσία σιδήρου σχηματίζονται υδροξείδια  $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ . Παρουσία χλωριδίων και φθοριδίων σχηματίζονται σύμπλοκες ενώσεις χρωμίου με το φθόριο και το χρώμιο, που αυξάνουν τη διαλυτότητα του ατμοσφαιρικού χρωμίου. Με την εκπομπή αερολυμάτων που περιέχουν χρώμιο, το τελευταίο οξειδώνεται προς εξασθενές. Γενικά, όμως, έρευνες δείχνουν πως οι τυπικές ατμοσφαιρικές συνθήκες ευνοούν την αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III). (3)

Η ατμόσφαιρα αποτελεί την σημαντικότερη οδό για τη μεταφορά του χρωμίου σε διάφορα οικοσυστήματα. Επίσης λόγω των ανέμων και της τοπογραφίας της κάθε περιοχής, τα σωματίδια που περιέχουν χρώμιο μεταφέρονται σε διάφορα μέρη, πριν τελικά καταλήξουν στο έδαφος ή στα νερά μέσω της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης. Στη ξηρή εναπόθεση, τα σωματίδια χρωμίου είτε παρακρατούνται είτε καθιζάνουν λόγω βαρύτητας ενώ στην υγρή απόθεση τα σωματίδια παρασύρονται από την ατμοσφαιρική υγρασία (βροχή, χιόνι κ.α). Η ταχύτητα απόθεσης του ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι συνάρτηση της ταχύτητας καθίζησης των σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο, δηλαδή της διαμέτρου των σωματιδίων (29).



### 1.6.3 Το Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα

Στα υδάτινα οικοσυστήματα το χρώμιο προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Από φυσικές πηγές όπως την αποσάθρωση των πετρωμάτων, την υγρή και ξηρή απόθεση από την ατμόσφαιρα, την ατμοσφαιρική συμπύκνωση καθώς και την απόπλυση χερσαίων συστημάτων. (3).

Το χρώμιο στο υδατικό φάσμα εμφανίζεται τόσο στην υγρή του μορφή διαλυμένο, όσο και σε σταθερή μορφή ως ίζημα στον πυθμένα ποταμών, λιμνών και θάλασσας, στα άγια του βυθού και το πλαγκτόν. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων χρωμίου σε καθαρό πόσιμο ή αλμυρό νερό χωρίς ρύπανση είναι χαμηλότερη από 50 nmol/L. Στα υδατικά συστήματα, τα φυσιολογικά επίπεδά του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 – 8 μg/L. Η συγκέντρωση του Cr στα ποτάμια και τις λίμνες είναι συνήθως περιορισμένη στα 0.5 - 100 nM, ενώ στα θαλάσσια ύδατα ποικίλει από 0.1 - 16 nM, όπως απεικονίζεται και στον παρακάτω πίνακα:

Τύπος Υδάτινου Περιβάλλοντος	Τυπική συγκέντρωση Χρωμίου (μmol/L)	Έυρος τιμών (μmol/L)
Θάλασσα	3	0,1-16
Ποταμός	10	0-2200
Λίμνη	-	<2-33
Υπόγεια Νερά	<20	10-4000
Ρυπασμένα Νερά	-	960-27000
Νερό Βρύσης	8	0-700

Πίνακας 1.9: Συγκέντρωση διαλυμένου χρωμίου σε φυσικά νερά.(30)

Δύο είναι οι σταθερές καταστάσεις οξείδωσης του Cr στα υδατικά οικοσυστήματα, το Cr(III) και το Cr(VI). Η ποσότητα και το είδος των ενώσεων χρωμίου στο νερό εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν: τη χημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, και τις αντιδράσεις καταβύθισης- διαλυτοποίησης και προσρόφησης-εκρόφησης. Για την πραγματοποίηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων απαιτείται η παρουσία ενός αναγωγικού μέσου. Στα φυσικά υδατικά περιβάλλοντα, τα κύρια ζεύγη οξειδοαναγωγής είναι:  $H_2O/O_2$  (αg),  $Mn(II)/Mn(IV)$ ,  $NO_2/NO_3$ ,  $Fe(II)/Fe(III)$ ,  $S^{2-}/SO_4^{2-}$  και  $CH_4/CO_2$ .

Όσον αφορά την κινητικότητα του χρωμίου στα υδατικά συστήματα, η διαλυτότητα και οι ιδιότητες του είναι άμεσα εξαρτώμενες από την οξειδωτική του

μορφή. Οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, αλλά και οι χημικές παράμετροι των νερών και του εδάφους (pH, ανταγωνιστικά ιόντα, παράγοντες συμπλοκοποίησης) είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Ως αποτέλεσμα, ο υδρογεωλογικός κύκλος του χρωμίου είναι εξαρτώμενος από τις περιβαλλοντικές συνθήκες της κάθε περιοχής.

Το τρισθενές χρώμιο δεν εμφανίζει έντονη κινητικότητα στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον, καθώς το τρισθενές χρώμιο των ορυκτών ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (s),  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (s) κ.α.) σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH εύκολα καταβυθίζεται και παραμένουν υπό διάλυση μόνο μικρές συγκεντρώσεις Cr(III). Αντίστοιχα και σε ελαφρώς όξινα pH το Cr(III) των νερών δεν παραμένει υπό διάλυση, αλλά απομακρύνεται με απορρόφηση. Σε όξινες συνθήκες (pH<5), οι συγκεντρώσεις διαλυμένου Cr(III) μπορεί να είναι υψηλότερες από 1 μmol/L και η κινητικότητα του χρωμίου αυξάνει. Η καταβύθιση και η απορρόφηση μπορεί να εμποδιστούν από τη συνύπαρξη του χρωμίου με άλλες διαλυτές ενώσεις, όπως οργανικό υλικό, προκαλώντας σοβαρή ρύπανση. Τέλος, το τρισθενές χρώμιο διαλυτοποιείται με επιφανειακή οξείδωση παρουσία στερεού  $\text{MnO}_2$ . Για αυτό και το τρισθενές χρώμιο θεωρείται γενικά σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

Αντίθετα το Cr(VI) το οποίο είναι ισχυρά τοξικό LC50 (η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, ενώ παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο (U.S. Department of health and humanservices).

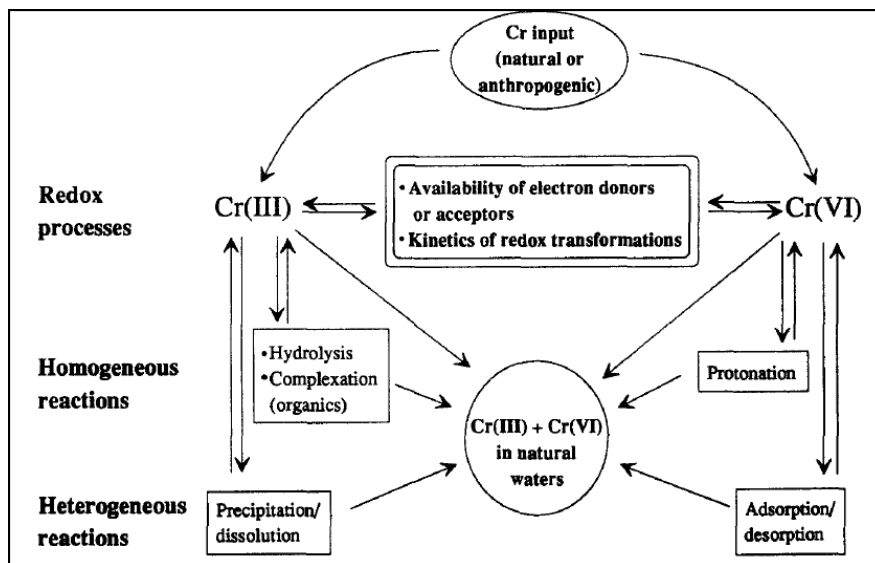
Δύο είναι οι μηχανισμοί εξάπλωσης του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, η κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου ελέγχεται από: 1. την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (που γρήγορα καταβυθίζεται ή απορροφάται) και 2. την απορρόφηση.

Σε περιβάλλοντα πλούσια σε Fe(II) και οργανική ύλη, η αναγωγή επικρατεί, οπότε η συγκέντρωση του χρωμίου στα περιβάλλοντα αυτά εξαρτάται από τη διαλυτότητα του τρισθενούς ιόντος. Στις περιπτώσεις αυτές, το εξασθενές χρώμιο δε διασπείρεται σημαντικά στο περιβάλλον και οι συνολικές συγκεντρώσεις χρωμίου παραμένουν χαμηλές και σίγουρα κάτω από το όριο για το πόσιμο νερό. Σε εδάφη και ιζήματα με υψηλή συγκέντρωση οξειδίων Fe και Mn, σε αργιλικά ορυκτά και υπό όξινες και οξειδωτικές συνθήκες, το εξασθενές χρώμιο μπορεί να μετακινείται βάση του μηχανισμού απορρόφησης, οπότε και αναμένεται υψηλή κινητικότητα, λόγω τόσο της ύπαρξης ανταγωνιστικών ανιόντων που δεν ευνοούν την απορρόφηση του χρωμίου, όσο και λόγω της αδύναμης απορρόφησης που συμβαίνει σε αλκαλικές συνθήκες και ελαφρώς όξινες συνθήκες και δεν μπορεί να εμποδίσει το Cr(VI) από το να μετακινηθεί διαμέσου εδαφών και ιζημάτων.

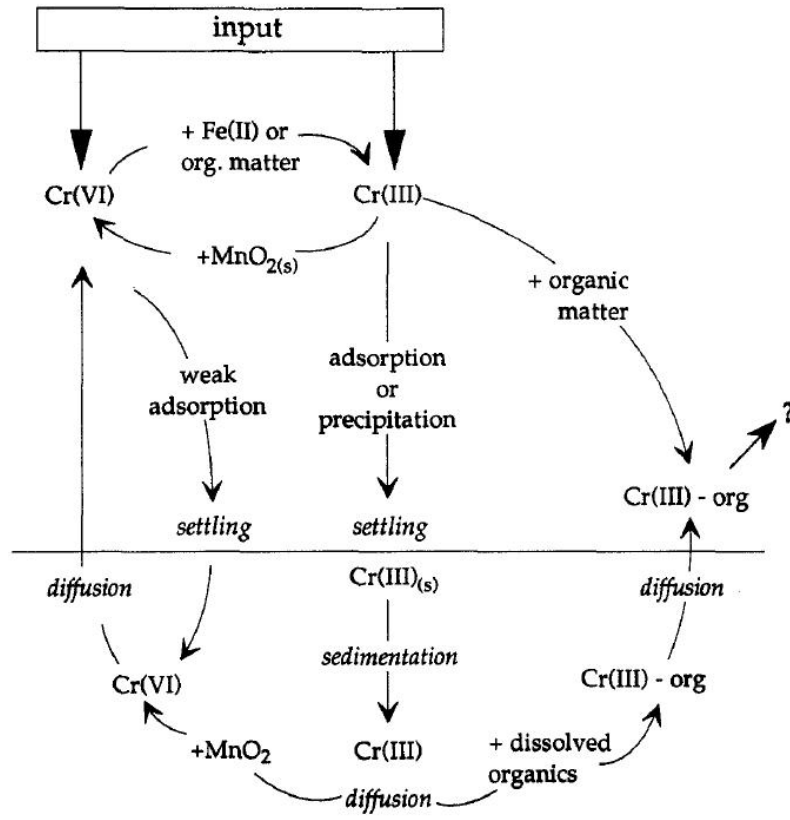
Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών χρωμίου που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές πηγές. Η

παρουσία και η συγκέντρωση των μορφών χρωμίου σε απορριπτόμενα υγρά απόβλητα εξαρτώνται κυρίως από τις ενώσεις του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογική διεργασία, στο pH και στα οργανικά ή ανόργανα απόβλητα της διεργασίας. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III) βρίσκεται κυρίως σε απόβλητα από βυρσοδεψεία, κλωστοϋφαντουργίες και βιομηχανίες διακοσμητικών επιμεταλλώσεων, ενώ το εξαθενές χρώμιο απαντάται κυρίως σε απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών (επιμετάλλωση), βιομηχανιών παραγωγής πυρίμαχων και βιομηχανιών εφαρμογής και παραγωγής αντιδιαβρωτικών χρωστικών ουσιών (3).

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται συνολικά ο κύκλος του χρωμίου στα υδάτινα συστήματα καθώς και η περιβαλλοντική γεωχημεία του χρωμίου.



Εικόνα 1.8 : Υδάτινη γεωχημεία του χρωμίου(30)



Εικόνα 1.9 : Κύκλος χρωμίου στα υδατικά συστήματα(30)

Τέλος η παρουσία των διαφόρων ανόργανων και οργανικών υποκαταστατών, καθώς και η τιμή του pH στα απόβλητα καθορίζει τις μορφές του χρωμίου, επηρεάζοντας έτσι τη διαλυτότητα, τη ρόφηση και τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Για παράδειγμα στα απόβλητα των βυρσοδεψείων αν και η πιο αναμενόμενη μορφή χρωμίου, είναι το τρισθενές χρώμιο, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στην ιλύ μπορεί να αυξήσουν την συγκέντρωση των εξασθενών μορφών Cr. Υπό συνθήκες ελαφρώς όξινου ή ουδέτερου pH σε αυτόν τον τύπο αποβλήτων το δυσδιάλυτο Cr(OH)<sub>3</sub> (aq) θα πρέπει να είναι η επικρατούσα μορφή. Όμως ένα υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης που μπορεί να προέρχεται από την επεξεργασία της πρώτης ύλης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαλυτών οργανικών συμπλόκων τρισθενούς χρωμίου (3).

#### **1.6.4 Το Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα**

Στο χερσαίο περιβάλλον η κύρια πηγή χρωμίου οφείλεται στην απελευθέρωση ενώσεων χρωμίου από τα πρωτογενή ορυκτά, μέσω αποσάθρωσης. Οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα φυσικά εδάφη ποικίλουν ευρέως ανάλογα με τον τύπο και τη σύσταση του εδάφους ή των ιζημάτων. Τα γρανιτικά εδάφη και τα ανθρακικά και αμμώδη ιζήματα εμφανίζουν τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χρώμιο. Αντίθετα, οι σχιστόλιθοι και το αιωρούμενο υλικό και τα εδάφη των ποταμών συνήθως εμφανίζουν υψηλές περιεκτικότητες. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου, ωστόσο, τείνουν να εμφανίζονται σε κοκκώδη εδάφη και ιζήματα. Γενικά οι συγκεντρώσεις χρωμίου στα εδαφικά συστήματα κυμαίνονται όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.10 μεταξύ 5 και 3000 mg kg<sup>-1</sup> (ppm).

<b>Τύπος Εδάφους</b>	<b>Τυπική συγκέντρωση Χρωμίου (μmol/g)</b>	<b>Έυρος τιμών (μmol/g)</b>
Λιθόσφαιρα	2,4	1,5-3,8
Γρανίτης	0,4	0,02-0,05
Αμμόλιθος	0,7	0,2-1,9
Σχιστόλιθος	1,7	1,7-7,7
Ανθρακικά πετρώματα	0,2	0,02-0,3
Παράκτια αιωρούμενα σωματίδια	-	0,01-0,21
Πηλός μεγάλου θαλάσσιου βάθους	1,8	1,1-2,1
Θαλάσσια ιζήματα	-	0,2-0,7
Ιζήματα ποταμών	-	0-2
Αιωρούμενα σωματίδια ποταμών	3,6	-
Αμμώδη ιζήματα	0,5	0,3-0,7
Αργιλώδη ιζήματα	1,2	0,7-1,6
Άργιλος	2,3	0,6-11,3
Έδαφος	1,9	0,02-58

**Πίνακας 1.10 : Συγκέντρωση χρωμίου σε φυσικά εδάφη.(30)**

Η μεγάλη διακύμανση στη συγκέντρωση Cr στα διάφορα πετρώματα, σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται και από την γεωλογική σύσταση και προέλευση των πετρωμάτων. Σε κάποιες περιοχές, οι αυξημένες τιμές του χρωμίου στα εδάφη προέρχονται από ανθρωπογενείς παράγοντες, κατά κύριο λόγο απορρίμματα (λύες) ή και διαρροές (απόβλητα) από βιομηχανίες, καθώς και από απόθεση και έκπλυση ατμοσφαιρικών σωματιδίων (από τις βιομηχανίες) (30). Οι ρύποι (ενώσεις

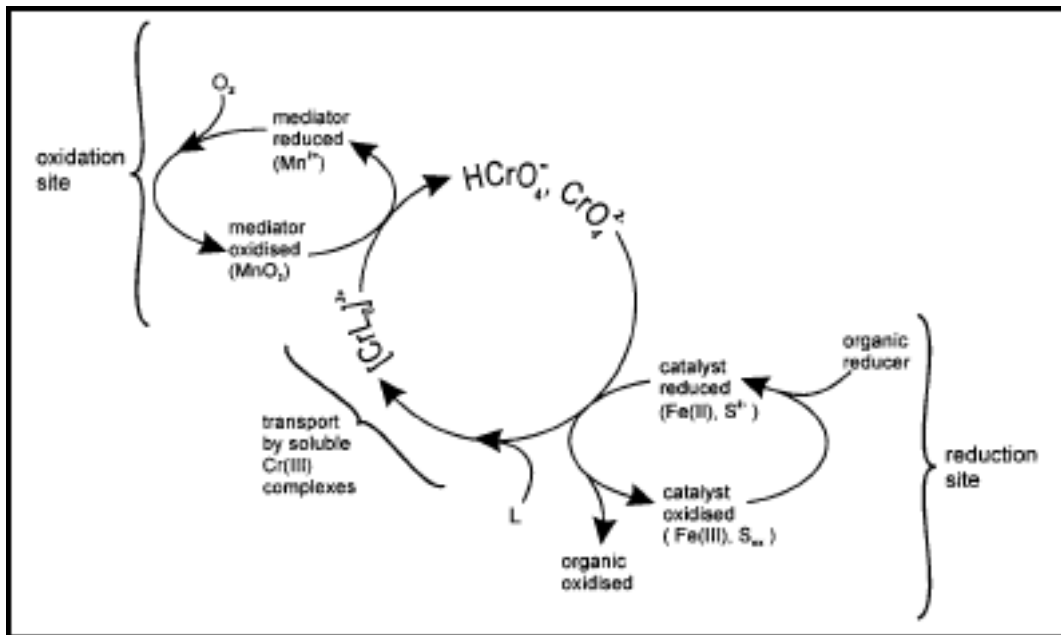
χρωμίου) που μπορεί να βρίσκονται σε μια περιοχή, πιθανόν να σχετίζονται τόσο με τις σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν .

Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται επί το πλείστον ως αδιάλυτο  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , αq, στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα ή  $\text{Cr}(\text{III})$  ροφημένο σε στερεά υλικά, που εμποδίζουν την έκπλυση προς τα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη από τα φυτά. Η επικρατούσα μορφή Cr εξαρτάται από το pH: σε όξινες συνθήκες ( $\text{pH} < 4$ ) επικρατεί το  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , ενώ σε  $\text{pH} < 5,5$  επικρατούν τα προϊόντα υδρόλυσης και κυρίως  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ . Τα δύο αυτά είδη απορροφώνται εύκολα από αργιλικά ορυκτά. Η απορρόφηση ευνοείται από αύξηση του pH, η οποία σηματοδοτεί αύξηση της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας των αργιλικών συστατικών. Η απορρόφηση  $\text{Cr}(\text{III})$  από χουμικά οξέα, κυρίως σε  $\text{pH} = 2,7-4,5$ , το καθιστά αδιάλυτο μειώνοντας σημαντικά την κινητικότητα και δραστηριότητα του. Αντίθετα, άλλοι συνδέτες, όπως το κιτρικό οξύ, και τα φουλβικά οξέα, σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με το  $\text{Cr}(\text{III})$  που μετριάζουν τη μετακίνηση του τρισθενές χρωμίου και την οξείδωση του σε εξασθενές στα εδάφη.

Όπως αναφέρθηκε, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις κυρίως σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες όπου έχει ανιχνευτεί και ως  $\text{Cr}(\text{VI})$  . Σε ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά εδάφη, το  $\text{Cr}(\text{VI})$  συναντάται ως διαλυτό (π.χ.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), αλλά και ως μετρίως διαλυτά χρωμικά (π.χ.  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ). Σε πιο όξινα εδάφη ( $\text{pH} < 6$ ), η επικρατούσα μορφή είναι  $\text{HCrO}_4^-$ . Στα εδάφη, τα  $\text{CrO}_4^{2-}$  και  $\text{HCrO}_4^-$  εμφανίζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Προσλαμβάνονται από τα φυτά και εύκολα εκπλένονται σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους προκαλώντας υπόγεια και επιφανειακή ρύπανση υδάτων. Τα ιόντα,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , απορροφώνται από το ορυκτό  $\text{FeO}(\text{OH})$  (γκαιτίτης), αργιλικά οξείδια και άλλα στερεά κολλοειδή. Η πρωτονιωμένη μορφή,  $\text{HCrO}_4^-$ , απαντάται σε πιο όξινα εδάφη. (3)

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μετατρέπουν αμφίδρομα το  $\text{Cr}(\text{III})$  σε  $\text{Cr}(\text{VI})$  .Οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου, την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων και διαμεσολαβητών που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες .Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο σταθερότερο τρισθενές χρώμιο καλείται «αποχρωμικοποίηση (dechromification)» και θεωρείται ζωτικής σημασίας, γιατί χωρίς αυτή, θεωρητικά, όλο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο θα μπορούσε να καταναλωθεί για την οξείδωση του φυσικού τρισθενούς χρωμίου του φλοιού της γης, γεγονός το οποίο θα αποτελούσε απειλή για τη ζωή στη γη [(13), (16)

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ο κύκλος του Cr στο έδαφος καθώς και ο συνδυασμός των διεργασιών οξείδωσης, αναγωγής και συμπλοκοποίησης



Εικόνα 1.10: Οξειδοαναγωγικός κύκλος χρωμίου στο έδαφος.(22)

### 1.6.5 Συνολικός κύκλος χρωμίου στο περιβάλλον

Η ατμόσφαιρα αποτελεί ένα βασικό μονοπάτι ευρείας διασποράς του χρωμίου στα διάφορα οικοσυστήματα. Το ατμοσφαιρικό χρώμιο σε σωματιδιακή μορφή μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις με τον άνεμο, πριν αποτεθεί ή κατακρημνιστεί στο έδαφος ή τα υδάτινα οικοσυστήματα. Η απόσταση που διανύει το βαρύ αυτό μέταλλο στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από μετεωρολογικές συνθήκες, την τοπογραφία και τη βλάστηση των διάφορων περιοχών. Η κατακρήμνιση του χρωμίου σε υγρή μορφή και η απόθεσή του σε στερεή μορφή από την ατμόσφαιρα καθορίζεται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ η χημική μορφή του δεν έχει σημαντική επίδραση.

Από την άλλη πλευρά, η μετακίνηση του χρωμίου στα εδάφη και στα υδάτινα περιβάλλοντα επηρεάζεται ισχυρά από τη χημική μορφή του στοιχείου. Οι χημικές μορφές του Cr, η συγγένειά του ως προς τους χημικούς και φωτοχημικούς οξειδοαναγωγικούς μετασχηματισμούς, οι διεργασίες της καθίζησης/διάλυσης και απορρόφησης/εκρόφησης στα διακριτά «διαμερίσματα» των οικοσυστημάτων καθορίζουν το βιοχημικό κύκλο του Cr.

Η ικανότητα του εδάφους να απορροφά αποτελεσματικά μεταλλικά στοιχεία περιορίζει τις συνέπειες της ατμοσφαιρικής απόθεσης Cr. Ωστόσο, η απελευθέρωση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνει τη συγκέντρωση Cr στο έδαφος, που συνήθως συνοδεύεται με ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το εξασθενές χρώμιο-Cr(VI) εμφανίζει τη μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος και τα υδάτινα οικοσυστήματα, ενώ το τρισθενές χρώμιο-Cr(III) δε

μετακινείται σε μεγάλες αποστάσεις λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του και της τάσης του να απορροφάται από τα φυσικά εδάφη και τα ιζήματα των θαλασσών σε μεγάλα εύρη pH. Η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) οδηγεί σε αυξημένη κινητικότητα του στοιχείου από τα εδάφη προς τα νερά. Υπάρχουν δύο δρόμοι μέσω των οποίων το Cr μεταναστεύει από το στερεό φλοιό στις υδάτινες επιφάνειες θαλασσών, λιμνών ποταμών. Συγκεκριμένα, αυτή η μετανάστευση γίνεται είτε μέσω επιφανειακής απορροής, είτε με έκπλυση από το έδαφος στα υπόγεια ύδατα. Εκτός του Cr(VI), και το Cr(III) συμπλοκοποιείται με οργανικά υποστρώματα και μεταφέρεται στις υπόγειες και επιφανειακές υδάτινες μάζες.

Στα φυσικά υδάτινα περιβάλλοντα το Cr μπορεί να βρεθεί σε ένα από τα ακόλουθα οικοσυστήματα: ποταμούς, λίμνες, θάλασσες. Οι δρόμοι μετακίνησης του στοιχείου στα οικοσυστήματα αυτά καθορίζονται από τις επικρατούσες σε αυτά συνθήκες, όπως θερμοκρασία, βάθος, φυσική ανάμιξη, οξειδωτικές συνθήκες και οργανικό υλικό.

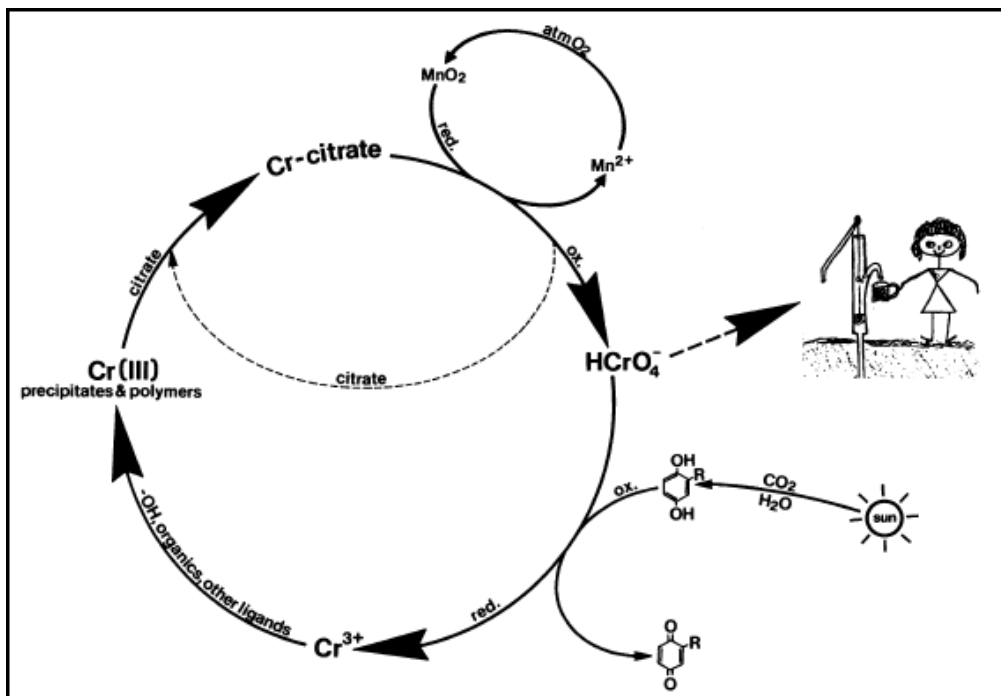
Στα ποτάμια, οι μηχανισμοί μεταφοράς επηρεάζονται από τα αιωρούμενα σωματίδια. Έτσι, το διαλυμένο Cr μειώνεται κατά τη μετακίνηση του μέσω παράκτιων περιοχών με υψηλή θολερότητα, αφού προσκολλάται στα αιωρούμενα σωματίδια που εντοπίζονται εκεί. Οι μέσες συγκεντρώσεις χρωμίου στα ποτάμια είναι 0,5-100 nM. Τοπικά αυξημένες συγκεντρώσεις οφείλονται στην απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων. Το Cr καταλήγει στις θάλασσες και τους ωκεανούς, τόσο από τις εκβολές των ποταμών όσο και από ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Η ποσοτική συνεισφορά των δύο δρόμων είναι συγκρίσιμη, αλλά η μετέπειτα κατανομή του χρωμίου διαφέρει. Το χρώμιο που εισάγεται στα ωκεάνια οικοσυστήματα απευθείας από την ατμόσφαιρα διασπείρεται περισσότερο ομοιόμορφα. Στο αλμυρό νερό οι μέσες συγκεντρώσεις χρωμίου είναι 0,1-16 nM.

Στις θαλάσσιες και ωκεάνιες μάζες, το διαλυμένο και το καταβυθισμένο Cr βρίσκονται σε ισορροπία. Μέρος του διαλυμένου Cr ενσωματώνεται στη βιολογική ύλη ή απορροφάται από ιζηματικό υλικό. Επαναδιάλυση του ενσωματωμένου Cr συμβαίνει τόσο στη υδάτινη μάζα, όσο και στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος, οδηγώντας σε εμπλουτισμό του βυθού και των βαθέων στρωμάτων σε διαλυμένο Cr. Γενικά, στους ωκεανούς εμφανίζεται μία αυξητική τάση της συγκέντρωσης χρωμίου καθώς αυξάνεται το βάθος από την επιφάνεια (Cr=0,2 nM στην επιφάνεια σε σύγκριση με τα Cr=2,6 nM κάτω από 1000 m) με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο βυθό (Cr=15,8 nM). Από την άλλη, η αναγωγή του εξασθενούς Cr συμβαίνει σε ανοξικές λεκάνες και υδατικές ζώνες χωρίς οξυγόνο. Σε αυτές τις περιπτώσεις το τρισθενές Cr που προκύπτει απορροφάται εύκολα από τα ιζήματα του βυθού οδηγώντας σε μείωση των συγκεντρώσεων διαλυμένου Cr. Η οξείδωση του Cr(III) κυρίως μέσω οξειδίων του μαγνησίου, αυξάνει και πάλι την κινητικότητα του Cr, όπως έχει ήδη αναφερθεί.



Σε αντίθεση με τους ωκεανούς, οι λίμνες χαρακτηρίζονται από σαφώς μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα, μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια ιζημάτων ανά όγκο νερού και διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης. Ως αποτέλεσμα του πλούσιου οργανικού υλικού δημιουργούνται αναγωγικές συνθήκες που ευνοούν την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), το οποίο ταχέως καθιζάνει ή απορροφάται από ιζηματικά ορυκτά, από όπου υπό οξειδωτικές συνθήκες επαναδιαλυτοποιείται. Σε καλά αεριζόμενες λίμνες (DO=6 mg/L) δεν υπάρχουν διαλυμένα οξείδια του μαγγανίου και το χρώμιο απαντάται κυρίως στη μορφή χρωμικών. Σε εποχιακά ανοξικές λίμνες που σχηματίζονται κατά τους θερινούς μήνες λόγω έντονης ανάπτυξης της βιολογικής ύλης, η ειδοταυτοποίηση (speciation) του Cr διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με το βάθος και την εποχή. Αρχικά, γενική μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου Cr εμφανίζεται τους θερινούς μήνες. Τα στρώματα όπου επικρατεί κάθε είδος Cr(III) και Cr(VI) γίνονται διακριτά στα βαθιά στρώματα και την επιφάνεια αντίστοιχα.

Τέλος, οι ζωντανοί οργανισμοί παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στον κύκλο του μεταλλικού στοιχείου στο περιβάλλον. Το πλαγκτόν των παράκτιων περιοχών έχει μετρήσιμη επιρροή στη μεταφορά Cr στις θαλάσσιες μάζες. Το ζωπλαγκτόν και φυτοπλαγκτόν επίσης απορροφούν ένα μέρος του μετάλλου. Επίσης, το Cr μπορεί να κροκιδώνεται με νεκρή οργανική ύλη και να ενσωματώνεται σε ιζήματα. Από την άλλη, το Cr μετακινείται σε μετρήσιμο βαθμό μέσω της τροφικής αλυσίδας.(3),(31)



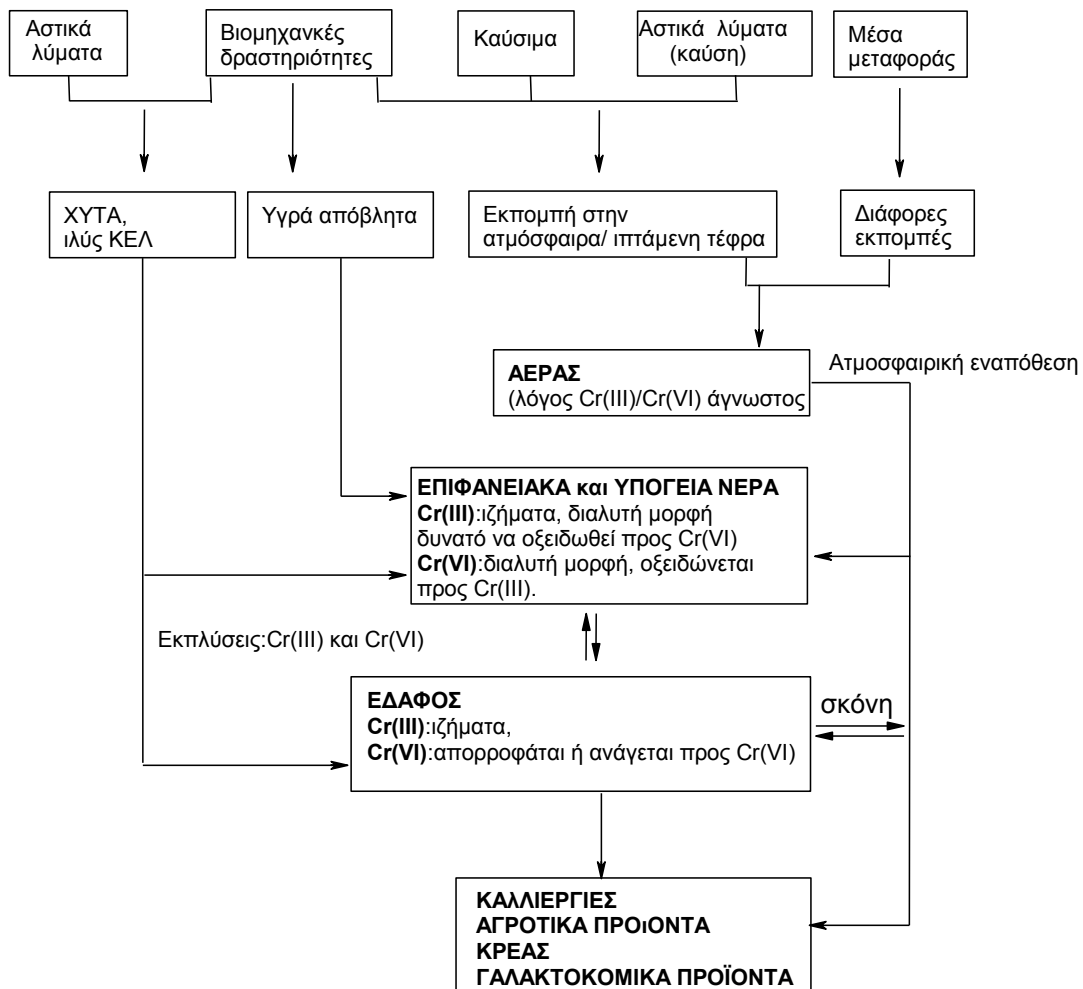
Εικόνα 1.11 :Κύκλος χρωμίου στο περιβάλλον.(31)

### **1.6.6 Ανθρωπογενείς Πηγες Χρωμίου**

Οι τοπικές αυξημένες συγκεντρώσεις Cr στους υδάτινους πόρους (κυρίως στα ποτάμια) προκαλούνται από την απόρριψη αποβλήτων μεταλλουργικών βιομηχανιών, ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων, εξευγενισμού ορυκτού χρωμίτη, βαφείων, πύργων ψύξης, άλλων χημικών βιομηχανιών, καθώς και από την έκλυση στραγγισμάτων χώρων υγειονομικής ταφής. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), επικρατεί κυρίως στα υγρά απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών, βιομηχανιών φινιρίσματος μετάλλων, πυρίμαχων υλικών και παραγωγής ή εφαρμογής χρωστικών ουσιών. Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), επικρατεί κυρίως στα υγρά απόβλητα των βυρσοδεψίων, βιοτεχνιών υφαντουργίας και βαφής υφασμάτων και βιομηχανιών επιμεταλλώσεων διακοσμητικού σκοπού.

Οι βιομηχανίες παρασκευής χημικών χρωμίου και οι εγκαταστάσεις εξευγενισμού του ορυκτού χρωμίτη είναι οι μεγαλύτερες πηγές στερεών αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο.

Το ατμοσφαιρικό χρώμιο προέρχεται κατά 60-70% από ανθρωπογενείς πηγές. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που απελευθερώνουν χρώμιο στην ατμόσφαιρα συνοψίζονται στις εξής: μεταλλεία και μεταλλουργικές βιομηχανίες, χαλυβουργίες, βιομηχανίες παραγωγής πυρίμαχων τούβλων, ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, καύση ορυκτών καυσίμων και παραγωγή χημικών προϊόντων χρωμίου (κυρίως χρωμικών, διχρωμικών, πηγμάτων, τριοξειδίων και χρωμικών αλάτων). Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση εδαφών και πετρωμάτων. Οι ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής χρωμίου στο περιβάλλον απεικονίζονται και στην εικόνα 1.12. (3),(32)



Εικόνα 1.12 : Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής χρωμίου στο περιβάλλον.(32)

## 1.7 Τοξικολογία Χρωμίου

### 1.7.1 Τοξικότητα του χρωμίου στον άνθρωπο

#### 1.7.1.1 Πηγές Έκθεσης

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Υπάρχουν πολλοί τρόποι να εκτεθεί ένας άνθρωπος σε χρώμιο, ώστε να εισαχθεί στον οργανισμό του. Συγκεκριμένα:

- Μέσω των τροφών.
- Από την αναπνοή μολυσμένου σε χρώμιο αέρα.
- Μέσω του δέρματος όταν υπάρχει άμεση επαφή με ορισμένες ενώσεις του χρωμίου.
- Από το πόσιμο νερό.
- Ζώντας σε περιοχές όπου εναποτίθενται ανεξέλεγκτα στερεά απόβλητα που περιέχουν χρώμιο ή πλησίον βιομηχανιών που χρησιμοποιούν χρώμιο (π.χ. ανεξέλεγκτες χωματερές).

Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον **παράγοντα ανοχής της γλυκόζης** (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα (33).

Οι τροφές μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες χρωμίου, που ποικίλλουν από 0.02 έως 0.11 ppm. Σε ορισμένα όμως καρυκεύματα (πχ. μαύρο πιπέρι, θυμάρι) απαντούν υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου (έως και 10 ppm). Επίσης τροφές πλούσιες σε χρώμιο αποτελούν τα σπορέλαια, η μαγιά της μύρας, τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και τα δημητριακά. Ακόμη η ακατέργαστη ζάχαρη, καθώς και τα ζωικά λίπη και το τυρί είναι τροφές πλούσιες σε χρώμιο. Στα λαχανικά το χρώμιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 10-1000 µg/L ξηρού δείγματος (0.01-1 ppm). Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα επίπεδα χρωμίου για τα ποτά και τα τρόφιμα.

ΤΡΟΦΙΜΑ-ΠΟΤΑ	ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Τα περισσότερα Τρόφιμα	0,02-0,51 µg/l	EPA (1985)
Φρέσκα κηπευτικά	30-140µg/kg	EPA (1984)a.
Φρέσκα φρούτα	90-190 µg/kg	EPA (1984)a.
Κρέας και ψάρι	110-130 µg/kg	EPA (1984)a.
Κράσι	0,45 µg/l	EPA (1985)
Μπύρα	0,3 µg/l	EPA (1985)
Αλκοολούχα ποτά	0,135 µg/l	EPA (1985)

Πίνακας 1.11:Τα επίπεδα χρωμίου στα ποτά και στα τρόφιμα.

Το χρώμιο μπορεί να βρίσκεται στο νερό ως τρισθενές, αλλά και ως εξασθενές, αν και το τρισθενές χρώμιο σπάνια βρίσκεται στο πόσιμο νερό. Άλατα του χρωμίου που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία μπορούν να ρυπάνουν τις πηγές νερού, μέσω των υγρών αποβλήτων. Επίσης, η έκθεση του πόσιμου νερού σε χρώμιο μπορεί να αυξηθεί, λόγω της οξειδωσης που προκαλεί το νερό κατά τη μετάβαση του μέσω των υδραυλικών εγκαταστάσεων που περιέχουν χρώμιο.

Οι ομάδες του πληθυσμού με υψηλό επίπεδο κινδύνου έκθεσης σε χρώμιο είναι κυρίως εργαζόμενοι σε: τυπογραφεία, τσιμεντοβιομηχανία, παραγωγή ελαστικών, χαλυβουργίες, χυτήρια, βιομηχανίες χρωστικών, επιμεταλλωτήρια κ.α.(32). Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα (34).

### 1.7.1.2 Πορεία του χρωμίου στο ανθρώπινο σώμα

#### ❖ Απορρόφηση

Οι σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III), που εισέρχεται στο σώμα λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, δε διαπερνούν εύκολα τις κυτταρικές μεμβράνες των ερυθρών αιμοσφαιρίων, αλλά συνδέονται άμεσα με την τρανσφερίνη, μία πρωτεΐνη στο πλάσμα. Σε αντίθεση, το Cr(VI) στον οργανισμό έχει την ικανότητα να εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων, καθώς τα χρωμικά ιόντα, έχουν την ίδια δομική ομοιότητα με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα. Στο εσωτερικό των κυττάρων ανάγεται σε Cr(III) χρησιμοποιώντας διάφορους

δότες ηλεκτρονίων, όπως είναι το ασκορβικό οξύ, η γλουταθειόνη, ένζυμα όπως το κυτόχρωμα P450, η ρεδουκτάση της γλουταθειόνης και η ριβοφλαβίνη. (35). Ωστόσο, η ενδοκυτταρική αναγωγή του χρωμίου (VI) παράγει ενεργές ενδιάμεσες μορφές πεντασθενούς και τετρασθενούς χρωμίου, όπως επίσης και ρίζες υδροξυλίου και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου. Οι ρίζες αυτές προκαλούν αλλοιώσεις του γενετικού υλικού, όπως οξειδωτική καταστροφή (παραγωγή 8 – όξο – δεόξυ – γουανοσίνη) και αποδιάταξη της δομής του DNA (σπάσιμο γεφυρών θείου, μετουσίωση χρωμοσωμικών πρωτεϊνών, μετάλλαξη των πουρινών/πυριμιδινών) (36),(37),(38).

Εάν το Cr(VI) ανάγεται προς Cr(III) εξωκυτταρικά, αυτή η μορφή του μετάλλου δεν μπορεί να μεταφερθεί εύκολα στα κύτταρα και έτσι δεν παρατηρείται τοξικότητα. Δεδομένου ότι η μεμβράνη των ερυθρών κυττάρων του αίματος είναι διαπερατή προς Cr(VI), αλλά όχι προς το Cr(III), το Cr (III) που σχηματίζεται με αναγωγή του Cr(VI) παγιδεύεται μέσα στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος. (35).

#### ❖ Μεταβολικές Οδοί

Η πρώτη άμυνα κατά του Cr (VI), μετά από την είσοδο από τη στοματική κοιλότητα είναι η αναγωγή του Cr (VI) προς Cr(III) στο γαστρικό περιβάλλον (39.) Η IARC (International Energy for Research on Cancer) σε έκθεση της αναφέρει ότι, όταν το εξασθενές χρώμιο προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε τρισθενές στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό (αφού το τρισθενές δε διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη) και αυξάνοντας το ποσοστό απέκκρισης με τα παραπροϊόντα του μεταβολισμού . Το Cr (VI) μπορεί επίσης να αναχθεί προς Cr (III) στο υγρό επιθηλιακής επιστρώσεως των πνευμόνων.

Έπειτα από μελέτες που έγιναν από εθελοντές, διαπιστώθηκε ότι ποσότητες του Cr (VI) που εισέρχονταν στο σώμα απομακρύνθηκαν πιο γρήγορα από τις ποσότητες του Cr (III) (35). Η απομάκρυνση της απορροφούμενης ποσότητας χρωμίου από το σώμα λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω των ούρων εντός μιας εβδομάδας, αν και ορισμένο μπορεί να παραμείνει σε κύτταρα για αρκετούς μήνες ή ακόμα και χρόνια (40). Η κάθαρση από το πλάσμα είναι γενικά ταχεία (εντός ωρών), ενώ η εξάλειψη από τους ιστούς είναι βραδύτερη (μερικές ημέρες). Το νεφρό παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς μέσα σε 8 ώρες από την κατάποση Cr(VI), εκκρίνει περίπου 60% του απορροφούμενου με τη μορφή του Cr (III). Τέλος, περίπου 10% μιας απορροφούμενης δόσης αποβάλλεται με απέκκριση από τη χολή, με μικρότερες ποσότητες να εκκρίνονται στα μαλλιά, τα νύχια, το γάλα, και ιδρώτα (35).

### **1.7.1.3 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία**

Οι επιπτώσεις στην υγεία ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε τρισθενές και εξασθενές χρώμιο είναι αρκετές. Το μεταλλικό και το τρισθενές χρώμιο είναι σταθερά, από χημικής άποψης, και σχετικά μη τοξικά, ενώ αντιθέτως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα ερεθιστικές, διαβρωτικές και τοξικές για τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Οι αδιάλυτες ενώσεις του χρωμίου συγκρατούνται στους πνεύμονες για μεγάλο χρονικό διάστημα και διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στην ανάπτυξη καρκίνου των πνευμόνων. Αξίζει να αναφερθεί, ότι ενώσεις χρωμίου έχουν βρεθεί τουλάχιστον σε 386 από τις 1177 αναφορές για τον χαρακτηρισμό των επικίνδυνων αποβλήτων στην National Priorities List (NPL).

Το τρισθενές χρώμιο είναι βασικό ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά, καθώς επίσης και για τη διατήρηση της δομής των νουκλεϊνικών οξέων. Αποτελεί συστατικό ενός πολύ βασικού συμπλέγματος, που συμμετέχει στη δράση της ινσουλίνης και προλαμβάνει την υπογλυκαιμία. Έτσι, αναγνωρίστηκε ως ενεργό συστατικό ενός μορίου, που ονομάζεται παράγοντας ανεκτικότητας της γλυκόζης (GTF). Ο παράγοντας GTF δρα σαν ένα ένζυμο, που δεσμεύει την ινσουλίνη σε μια περιοχή δέκτη και γι' αυτό βελτιώνει τη δυναμικότητα της ινσουλίνης. Διατροφικά, το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο συστατικό μιας ισορροπημένης δίαιτας, διότι αποτρέπει δυσάρεστες επιπτώσεις από το μεταβολισμό των λιπιδίων και της γλυκόζης. Παρόλο που υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες στο σώμα, πιστεύεται ότι είναι απαραίτητο για τον έλεγχο του επιπέδου του σακχάρου του αίματος, αλλά και για τη διατήρηση σε φυσιολογικά επίπεδα του σακχάρου στο αίμα.

Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν στοιχεία που να αποδεικνύουν ότι το τρισθενές χρώμιο είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό ή προκαλεί βλάβη του DNA στους οργανισμούς (33). Το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για το καρκίνο (IARC) έχει κατατάξει τις ενώσεις του Cr (III) στην ομάδα 3, δηλαδή ότι δεν προκαλούν καρκινογένεση στους ανθρώπους (41).

Αντίθετα, οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως: ισχυρά τοξικές, καρκινογόνες (Carc. Cat. 1), μεταλλαξιγόνες (Muta. Cat. 2), βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή (Repr. Cat. 2), οξειδωτικές και ως επικίνδυνες για το περιβάλλον (Πανεπιστήμιο Αθηνών (11). Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) τοποθετεί το εξασθενές χρώμιο στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογένεση τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι έχει μεγάλη καρκινογόνο ισχύ.

Οι κυριότερες επιδράσεις από έκθεση στο εξασθενές χρώμιο και τις ενώσεις του, είναι στην αναπνευστική οδό, στο γαστρεντερικό σύστημα, είναι επίσης αιματολογικές, ανοσολογικές, αναπαραγωγικές και επιδράσεις στην

ανάπτυξη των παιδιών και νέων. Επιπρόσθετα, δερματικές και οφθαλμολογικές παθήσεις μπορούν να εμφανιστούν σε απ' ευθείας επαφή με ενώσεις χρωμίου (42).

Η επίδραση εσπνεύσιμου αέρα που περιείχε εξασθενές χρώμιο σε διάφορες συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1.5-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  μελετήθηκε σε ομάδες ατόμων που εκτίθενται σε εργασιακή έκθεση. Έτσι, διαπιστώθηκε ότι επίπεδα από 10-24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ακόμα και για μικρές περιόδους προκάλεσαν αγγειογενές σοκ και ερεθισμό της ανώτερης αναπνευστικής οδού. Στα πιο ευαίσθητα άτομα, συγκεντρώσεις κατώτερες από τα 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ήταν ικανές να προκαλέσουν την απαρχή τέτοιων συμπτωμάτων. Επίσης, σ' αυτές τις συγκεντρώσεις προκαλείται και παρεμπόδιση της προσαρμογής των ματιών στο σκοτάδι.

Σε εργαζόμενους σε βιομηχανίες επιχρωμίωσης που εκτίθενται σε σκόνη χρωμίου ή ατμούς χρωμικού οξέος προκαλείται διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, βλάβη που επέρχεται συνήθως χωρίς πόνους και συνοδεύεται από χρόνια καταρροή, υπεραιμία του λάρυγγα, πολύποδα στην αναπνευστική οδό, χρόνια φλεγμονή των βρόγχων και μερικές φορές βρογχοπνευμονία. Αυτές οι καταστάσεις συνιστούν πρόδρομο καρκίνου της αναπνευστικής οδού. Βέβαια, ο καρκίνος στους πνεύμονες μπορεί να εμφανιστεί πολύ αργότερα αφότου έχει σταματήσει η έκθεση στο χρώμιο.

Ιατροί εντόπισαν όγκους στο στόμα και στο λάρυγγα εργαζομένων σε βιομηχανίες επεξεργασίας χρωμικών, που εκτίθενται σε συγκέντρωση 4  $\text{mg}/\text{m}^3$  χρωμίου στην ατμόσφαιρα για 6.6 χρόνια κατά μέσο όρο. Επίσης, σε ασθενείς με χρόνια δηλητηρίαση από χρώμιο αναφέρθηκαν αρνητικές επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό σύστημα, καθώς και μικροκυκλοφοριακές διαταραχές, η σοβαρότητα των οποίων ήταν ανάλογη με το χρόνο έκθεσης. Ακόμη, αύξηση των περιπτώσεων καρκίνου του ιγμόρειου έχει παρατηρηθεί σε ορισμένες αφρικανικές χώρες, όπου στον καπνό που χρησιμοποιείται ευρύτατα, υπάρχουν χρώμιο και νικέλιο.

Μια άλλη σημαντική επίδραση του χρωμίου και των ενώσεων του είναι η δερματίτιδα εξ επαφής, η οποία εκδηλώνεται με εκζεματοειδείς αλλοιώσεις του δέρματος. Ακόμη και ελάχιστες ποσότητες χρωμικών, μπορούν να προκαλέσουν δερματίτιδα σε εκτεθείσες περιοχές του δέρματος ατόμων που είχαν προηγουμένως ερεθισθεί μέσω εργασιακής έκθεσης. Ευαισθησία στο μέταλλο προκαλείται μετά από έκθεση μερικών εβδομάδων έως και έξι μηνών. Το εξασθενές χρώμιο έχει την υψηλότερη ικανότητα να προκαλεί αλλεργικές διαταραχές μετά το νικέλιο. Το τσιμέντο επίσης περιέχει ποσότητες χρωμίου (0.03-7  $\mu\text{g}/\text{g}$ ), ικανές να προκαλέσουν δερματίτιδα σε ευαίσθητα άτομα.

Κάποια μείγματα χρωμίου έχει βρεθεί ότι είναι καρκινογόνα για τους ανθρώπους, αλλά οι ενδείξεις υποδεικνύουν ότι η καρκινογένεση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της ρινικής και πνευμονικής κοιλότητας και εξαρτάται από την υψηλή έκθεση, η οποία θα μπορούσε να παρατηρηθεί σε βιομηχανίες



χρωμικών. Η εισπνοή μικρής χρονικής διάρκειας, σε υψηλό επίπεδο έκθεσης σε ορισμένες μορφές χρωμίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της ρινικής βλεννογόνου μεμβράνης, φτέρνισμα, φαγούρα, ρινορραγία, διατριπαινον έλκος του ρινικού διαφράγματος καθώς και ειδική πνευμονοκονίαση. Η απορρόφηση μεγάλων δόσεων χρωμίου μπορεί να βλάψει το συκώτι και τα νεφρά, να προκαλέσει ναυτία, ερεθισμό του γαστροεντερικού συστήματος, γαστροδωδεκαδακτυλικό έλκος, έντονες διαταραχές, ακόμη και θάνατο. Τέλος, πειράματα που έγιναν σε ποντίκια, τα οποία τροφοδοτήθηκαν με εξασθενές χρώμιο έδειξαν αναπαραγωγικές ανωμαλίες, όπως τερατογενέσεις, μειωμένο ρυθμό γεννήσεων και ελαττωμένο εμβρυϊκό βάρος.

Αντιθέτως, όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, μακροπρόθεσμες μελέτες σε πειραματόζωα, τα οποία εκτέθηκαν σε χαμηλά επίπεδα ενώσεων τρισθενούς χρωμίου, μέσω των τροφών ή του πόσιμου νερού, δεν έδειξαν επιβλαβείς επιπτώσεις για την υγεία (43),(44),(45),(46). Στον πίνακα 1.12 παρουσιάζονται οι κυριότερες επιπτώσεις από την έκθεση σε στοιχειακό, τρισθενές και εξασθενές χρώμιο.

<b>Μορφές Χρωμίου</b>	<b>Επιπτώσεις Έκθεσής</b>
Εξασθενές Χρώμιο Cr(VI)	Ερεθιστικό, υψηλά τοξικό, καρκινογενετικό, μεταλλαξιγόνο
Τρισθενές Χρώμιο Cr(III)	Ασήμαντες αρνητικές επιπτώσεις, Σημαντική θρεπτική ουσία των τροφών
Μεταλλικό Χρώμιο Cr(0)	Λιγότερο κοινό, Ανεπαρκείς Γνώσεις των επιπέδων έκθεσης και των επιπτώσεων στην υγεία

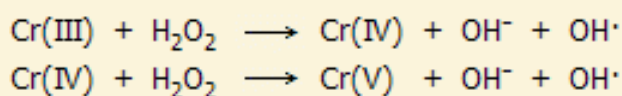
Πίνακας 1.12: Επιπτώσεις έκθεσης στις κυριότερες μορφές χρωμίου

#### ❖ Χρώμιο και Μηχανισμοί Καρκινογένεσης

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) .Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Fan AM, Harding-Barlow J., 1987, Wetterhahn KE,

Hamilton JW. , 1989 ). Επομένως, Το χρώμιο (III) απεκκρίνεται από το σώμα, ενώ το χρωμικό ανιόν μεταφέρεται εντός του κυττάρου και η οξεία τοξικότητα του χρωμίου (VI) οφείλεται στην ισχυρή οξειδωτική του δράση. Αφού φτάσει στο αίμα, βλάπτει τα νεφρά, το ήπαρ και τα κύτταρα του αίματος μέσω αντιδράσεων οξείδωσης (Dayan, A. D. And Paine, A.J. 2001).

Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA. Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH·). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες OH· με αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλαδή της αντίδρασης Fe(II) με το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) όπως:



Εικόνα 1.13: Αντιδράσεις παραγωγής ελεύθερων ριζών OH·

Τέλος, οι ρίζες OH· προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG) (47).

### **1.7.2 Τοξικότητα χρωμίου στο περιβάλλον**

Η απόρριψη υψηλών ποσοτήτων χρωμίου στα οικοσυστήματα έχει κατά κύριο λόγο καταστροφικές επιπτώσεις στη χλωρίδα, στην πανίδα αλλά και στον άνθρωπο. Κάτι που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι το χρώμιο δεν βιοσυγκεντρώνεται στην τροφική αλυσίδα. Η ρύπανση του εδάφους και των νερών με χρώμιο, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί σειρά προβλημάτων, τόσο στη γεωργία όσο και στην κτηνοτροφία (Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2007).

Το χρώμιο φυσικής προέλευσης έχει συνδεθεί με την έλλειψη γονιμότητας του εδάφους μόνο σε μερικές περιοχές, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων του σ' αυτές. Ακόμα και για τα φυτά οι ενώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερος τοξικές και είναι δυνατόν να παρουσιάσουν δυσμενείς επιδράσεις και στα φυτά με αποτέλεσμα την

κακή ανάπτυξη διαφόρων τμημάτων του φυτού όπως τα φύλλα του ή οι ρίζες τους και αναπόφευκτα είναι δυνατόν να παρουσιαστεί και μειωμένη παραγωγικότητα όταν πρόκειται για καλλιέργειες. Η τοξικότητα του Cr(VI) οφείλεται στη μεγάλη του διαλυτότητα στο νερό και διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου μετατρέπεται σε Cr(III) εγκλωβίζεται στα χυμοτόπια των ριζικών κυττάρων όπου και κυρίως εναποτίθεται. Τα φυτά που έχουν τη δυνατότητα της βιοσυσσώρευσης του χρωμίου είναι πολύ λίγα και εξωτικά. Γενικά, η περιεκτικότητα των φυτών σε χρώμιο κυμαίνεται από 0,006–18 mg/kg και εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χρώμιο. Το χρώμιο στη μορφή των χημικών χρωμικών αλάτων είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα φυτά, αλλά και τα άλατα χρωμίου θα πρέπει να αποφεύγονται σε όλα τα λιπάσματα για την ανάπτυξη των φυτών. (48)

Το Cr(VI) είναι τοξικό για την υδρόβια ζωή, ενώ έχουν καθιερωθεί πρότυπα για την ποιότητα του νερού για την προστασία των υδρόβιων ειδών (49). Το pH του νερού έχει μια τεράστια επίδραση στον καθορισμό της βιοδιαθεσιμότητας του μετάλλου προς τα ψάρια και τις συναφείς τοξικές επιδράσεις του. Η τοξικολογική παθολογία στα ψάρια επηρεάζεται από παράγοντες όπως τα είδη, την ηλικία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το χρόνο έκθεσης και τη συγκέντρωση έκθεσης. (50). Ορισμένα είδη ψαριών, ωστόσο, φαίνεται να δείχνουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην τοξικότητα του Cr από άλλα. Επειδή, ωστόσο, το Cr(VI) μετασχηματίζεται γρήγορα στο περιβάλλον σε ακίνδυνο για τη ζωή Cr(III), κίνδυνος υπάρχει κυρίως στις περιοχές που βρίσκονται κοντά στις άμεσες απορρίψεις σε ύδατα. (11)

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς.

### 1.7.3 Νομοθεσία

- Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση (Υγειονομική Διάταξη) αρ. Υ<sub>2</sub>/2600/2001 (ΦΕΚ 892/11.7.2001 τ. Β') περί: «Ποιότητας του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την όμοια αρ. ΔΥΓ<sub>2</sub>/Γ.Π.οικ 38295/2007 (ΦΕΚ 630/26.4.2007 τ. Β') και η οποία εκδόθηκε σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 98/83 ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 1998, προκύπτει ότι η ανώτατη επιτρεπόμενη τιμή Cr (χρωμίου) στο πόσιμο νερό και γενικότερα στο νερό για ανθρώπινη κατανάλωση, εξαιρουμένων των φυσικών μεταλλικών νερών και των θεραπευτικών νερών, ανέρχεται σε 50 µg/L.
- Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726 (ΦΕΚ 253 Β' 01, 9 Μαρτίου 2001), περί: «Μέτρων και περιορισμών για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορισμού οριακών τιμών ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4<sup>ης</sup> Μαΐου 1976», προκύπτουν οι οριακές τιμές (Πίνακας 1.13) των προτύπων αποβολής του Χρωμίου με πεδίο εφαρμογής της απόφασης εσωτερικά επιφανειακά νερά και τα εσωτερικά παράκτια νερά.

		<b>Τύπος μέσης τιμής</b>	<b>Συγκέντρωση (mg/L)</b>	<b>Πρέπει να τηρούνται από την</b>
Βιομηχανικής εγκατάστασης	Λίμνες	Μήνας	0,6	01.01.2004
		Ημέρα	1,2	01.01.2004
Βιομηχανικής εγκατάστασης	Ποτάμια	Μήνας	1,0	01.01.2004
		Ημέρα	2,0	01.01.2004
Βιομηχανικής εγκατάστασης	Παράκτια Ύδατα	Μήνας	1,5	01.01.2004
		Ημέρα	3,0	01.01.2004

Πίνακας 1.13 :Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής του Χρωμίου

- Ο OSHA (Occupational Safety & Health Administration) ορίζει το ανώτατο επιτρεπτό όριο έκθεσης (PEL) των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων στα 5 µg/m<sup>3</sup> αέρα για μέση σταθμισμένη 8ωρη εργασία. Το επίπεδο δράσης ορίζεται στα 2,5 µg/m<sup>3</sup> αέρα για μέση σταθμισμένη 8ωρη εργασία. Από τον οργανισμό καθορίστηκε και η περιοδικότητα ελέγχων με σκοπό τον επανέλεγχο της αρχικής έκθεσης των εργαζομένων, κάθε έξι μήνες αν η έκθεση βρίσκεται στο ή άνω του επιπέδου δράσης, και κάθε τρεις μήνες αν η έκθεση βρίσκεται άνω του PEL. Ακόμη, ορίζεται

απαίτηση για προμήθεια κατάλληλης προσωπικής ένδυση και εξοπλισμού για αποφυγή δερματικής ή αναπνευστικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο. Τέλος, ο οργανισμός προβλέπει περιοδικές ιατρικές εξετάσεις στους εργαζομένους. (50)

- Σύμφωνα με την Οδηγία 2002/05/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 27<sup>ης</sup> Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, τα Κράτη Μέλη εξασφαλίζουν ότι, από την 1<sup>η</sup> Ιουλίου 2006, ο νέος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που διατίθεται στην αγορά δεν περιέχει μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBV) ή πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDE). Εφαρμογή του εξασθενούς χρωμίου που εξαιρείται από τις απαιτήσεις του σχετικού άρθρου είναι η χρήση του ως αντιδιαβρωτικό ψυκτικού συστήματος από ανθρακούχο χάλυβα στα ψυγεία απορρόφησης. Το ελληνικό κράτος συμμορφώθηκε στην ανώτερη Οδηγία με το Προεδρικό Διάταγμα 117/2004 (ΦΕΚ 82/τ. Α'/05.03.2004), το οποίο τροποποιήθηκε με το ΠΔ 15/2006 (ΦΕΚ 12/τ. Α'/03.02.2004).

Στις ΗΠΑ, η EPA (Environmental Protection Agency) έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 μg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου. Όρια για το έδαφος δεν έχουν θεσπιστεί ακόμα ούτε στην Ευρώπη, ούτε στην Αμερική.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

### **ΜΕΡΟΣ 1<sup>ο</sup>: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Cr(VI) ΑΠΟ ΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

#### **2.1 Εισαγωγή**

Η ρύπανση των υδάτων αποτελεί για τις σημερινές κοινωνίες ένα πρόβλημα εκτεταμένο αλλά και δύσκολο στην αντιμετώπισή του. Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, που διαφοροποιείται, τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας, όσο και μεταξύ παρόμοιων βιομηχανιών, ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και με την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται. Αν και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τις τελευταίες δεκαετίες, η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και πρέπει κατά κανόνα να μελετηθεί η κάθε μονάδα καθαρισμού με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και τις τοπικές συνθήκες. Για τον έλεγχο της ρύπανσης υπάρχουν δυο κυριότεροι τρόποι αντιμετώπισης: η πρόληψη και οι μέθοδοι ελέγχου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πρωταρχικός στόχος ήταν η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από «βιομηχανικά» απόβλητα. Το χρώμιο, χρησιμοποιείται είτε άμεσα είτε έμμεσα σε πολλές παραγωγικές διεργασίες, για τον λόγο αυτό και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συνέπειες του για το περιβάλλον αλλά και για την ανθρώπινη υγεία έχουν αναπτυχθεί και τεκμηριωθεί τεχνικές απομάκρυνσης ή ανάκτησης του από βιομηχανικά λύματα.

Η επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης των χρωμικών από λύματα και νερό, πληρεί κάποιες προϋποθέσεις όπως: να είναι συμβατή με τις υπάρχουσες εφαρμογές, λειτουργική ως προς το κόστος, προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας των αποβλήτων και αξιόπιστη. Η χημική μορφή του χρωμίου είναι αυτή η όποια και καθορίζει τελικά την τοξικότητα, την κινητικότητα και την αποτελεσματικότητα και εφαρμοσιμότητα της μεθόδου επεξεργασίας.

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται εν συντομία οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα (υδατικά απόβλητα και νερά). Μερικές από τις τεχνολογίες που αναφέρονται θεωρούνται πλέον συμβατικές, ενώ άλλες βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο και δεν έχουν εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα. Τέλος, στο 2<sup>ο</sup> μέρος του κεφαλαίου αναφέρονται συνοπτικά και οι κυριότερες αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά συστήματα.

## **2.2 Βασικοί μηχανισμοί επεξεργασίας**

Προκειμένου να μην υπερβαίνουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης χρωμίου, οι μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούνται διεθνώς, για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα είναι οι εξής (19):

- χημική καθίζηση
- κροκίδωση/συγκαθίζηση
- χημική αναγωγή
- προσρόφηση
- ιοντοανταλλαγή
- διήθηση
- αντίστροφη ώσμωση
- εξάτμιση
- ηλεκτρόλυση
- επίπλευση
- βιολογικές μέθοδοι.

Καθεμία από τις τεχνολογίες επεξεργασίας και απομάκρυνσης των μετάλλων που αναφέρθηκαν δίνει διαφορετικά επίπεδα εκροής των μετάλλων. Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας που δίνεται από κάθε τεχνολογία εξαρτάται από τη φύση των χημικών και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, όπως επίσης και από την παρουσία άλλων παραγόντων στα υγρά απόβλητα, που πιθανά να παρεμβαίνουν στη διαδικασία.

Ειδικότερα για την απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου από τα υγρά απόβλητα, όπως και αναφέρθηκε η χημική μορφή του χρωμίου είναι αυτή η όποια και καθορίζει τελικά την τοξικότητα, την κινητικότητα και την αποτελεσματικότητα και εφαρμοσιμότητα της μεθόδου επεξεργασίας. Η χημεία των ενυδατωμένων συμπλόκων του χρωμίου εμφανίζει πλεονεκτήματα καθώς παρουσιάζει αρκετά χαρακτηριστικά που μπορούν να τύχουν εκμετάλλευσης για επεξεργασία. Η ιοντική φύση του Cr(VI) το καθιστά κατάλληλο για επεξεργασία με διεργασίες που βασίζονται στην ηλεκτροστατική έλξη (ρόφηση) ή στην αντικατάσταση ιόντων (ιοντοεναλλαγή). Η μεταλλική του «συμπεριφορά» το καθιστά επίσης κατάλληλο για επεξεργασία από διεργασίες συμπλοκοποίησης που ακινητοποιούν το χρώμιο σε χηλικές σύμπλοκες ενώσεις. Η χαμηλή διαλυτότητα του Cr(III) σε pH≈8 δίνει τη δυνατότητα επεξεργασίας με καταβύθιση. Το σχετικά υψηλό ηλεκτροδιακό δυναμικό του χρωμικού οξέος ( $E^0 = +1.195V$ ) υποδηλώνει ότι αρκετά αναγωγικά μέσα δρουν αποτελεσματικά στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Παρόλο που το Cr(VI) είναι σχετικά μικρό οξυανιόν (MW= 116 daltons), το δισθενές αρνητικό φορτίο του σε pH>6,5 το καθιστά κατάλληλο για φυσικοχημικό διαχωρισμό με φορτισμένες πολυμερικές μεμβράνες. Οι τεχνικές που έχουν μελετηθεί και

χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων Cr(VI) ( $\mu\text{g}$  ανά L) περιλαμβάνουν την χρήση μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, νανοδιήθησης και ηλεκτροδιαπίδωσης, ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, χρήση ενεργού άνθρακα, και συμβατικές μεθόδους όπως θρόμβωση- κροκίδωση, χημική αναγωγή, προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου, κ.α. (2) Για την επιλογή της κατάλληλης διαδικασίας απομάκρυνσης χρωμίου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα κριτήρια:

- Λειτουργική ως προς το κόστος.
- Προσαρμοστική στις διακυμάνσεις της ποιότητας και της ποσότητας των υγρών αποβλήτων.
- Αξιόπιστη στην συνεχή λειτουργία.
- Κατάλληλη για ελάχιστη επιτήρηση και συντήρηση.
- Επιλεκτική στην απομάκρυνση των ρυπογόνων μετάλλων.
- Απλή για ελάχιστη αυτοματοποίηση και ανάγκη για εξειδικευμένους χειριστές.

Σε ότι αφορά τις διάφορες τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων νερών, ακολουθώντας μια προσέγγιση βασισμένη στην επικινδυνότητα του εξασθενούς χρωμίου (εισπνοή / κατάποση), οι στρατηγικές αποκατάστασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί έως σήμερα διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: i) τις τεχνικές μείωσης της τοξικότητας του χρωμίου, ii) τις τεχνικές απομάκρυνσης χρωμίου και iii) τις τεχνικές περιορισμού της ρύπανσης χρωμίου. Οι τεχνολογίες αποκατάστασης διακρίνονται επίσης σε επί-τόπου τεχνολογίες (in-situ) και μη (ex-situ).

### **2.2.1 Τεχνικές μείωσης τοξικότητας**

Πρόκειται για τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητας του μετάλλου, μέσω αναγωγής του από Cr(VI) στο ακίνδυνο Cr(III). Αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή των περιβαλλοντικών συνθηκών που προκαλούν αναγωγικές βιολογικές ή γεωχημικές δραστηριότητες, καθώς και με χρήση χημικών (όπως σιδηρούχων ενώσεων).

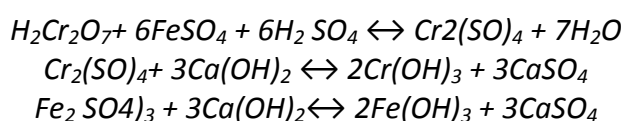
#### **2.2.1.1 Χημική Αναγωγή**

Η τεχνική αυτή επεξεργασίας των χρωμικών, περιλαμβάνει την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Πραγματοποιείται με χρήση δοτών ηλεκτρονίων, όπως S, Fe(II) και Fe(0). Σε επαφή με αναγωγικά μέσα, το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές, το οποίο σχηματίζει S-2 ή/και OH- ιζήματα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μείωση της τοξικότητας του χρωμίου, δεδομένου ότι το



τρισθενές χρώμιο είναι ακίνδυνη μορφή, αλλά και ταυτόχρονη απομάκρυνση του μετάλλου λόγω καταβύθισης. Η χημική αναγωγή προκύπτει και με φυσικό τρόπο στο περιβάλλον μέσω των στερεών οξειδίων και του οργανικού υλικού που υπάρχει σε αυτό.

Τεχνητά η χημική αναγωγή πραγματοποιείται με χρήση κάποιου εκ των παρακάτω:  $H_2S$ ,  $Na_2S_2O_4$ ,  $NaHSO_3$ ,  $CaHSO_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $CaS_5$ ,  $Fe(II)$ ,  $Fe(O)$  και  $SnCl_2$ . Το pH ρυθμίζεται ώστε να βελτιστοποιηθούν οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής επιφάνειας μεταξύ των ιόντων  $Cr(VI)$  και των δοτών  $e^-$ . Αύξηση του pH συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης  $OH^-$  και τελικά αύξηση των ιζημάτων χρωμίου. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση της αναγωγής, προστίθεται ένα αλκάλιο (π.χ. ασβέστης) για την εξουδετέρωση της οξύτητας και την καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου:



Αξίζει να σημειωθεί πως το μερικώς οξειδωμένο μεταλλικό χρώμιο επιτυγχάνει καλύτερα αποτελέσματα από το «καθαρό»  $Fe(O)$ . Ακόμη, η επιφάνεια του σιδήρου επιδρά σημαντικά στην αναγωγή, καθώς όταν ο σίδηρος βρίσκεται σε μορφή νανοσωματιδίων η κινητική της αναγωγής είναι έως και 21 φορές ταχύτερη. Τέλος, χρήση του διθειονώδους νατρίου,  $Na_2S_2O_4$ , απευθείας στον υδροφόρο ορίζοντα μείωσε τη συγκέντρωση  $CrO_4^{2-}$  από 900  $\mu g/L$  σε 8  $\mu g/L$ .

Η απ' ευθείας χημική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται άμεσα από τις επικρατούσες συνθήκες, όπως φυσικοχημικές συνθήκες, pH, αλκαλικότητα, βάθος νερού, διαπερατότητα, συγκεντρώσεις μετάλλων τόσο στο νερό αλλά και στο έδαφος. Το κύριο μειονέκτημα της χημικής αναγωγής είναι η παραγωγή υλός μεγάλων συγκεντρώσεων χρωμίου, οπότε το πρόβλημα μετατίθεται στην επεξεργασία του στερεού υπολείμματος. (8)

### **2.2.1.2 Βιολογική Αναγωγή**

Η μικροβιακή αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να είναι αερόβια, αναερόβια ή/και να πραγματοποιείται από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου.

Οι μικροοργανισμοί σε συνδυασμό με ορισμένους ειδικούς μηχανισμούς, όπως η βιοσυσώρευση, η βιοπροσρόφηση, η ενζυματική αναγωγή μπορούν να καταλύσουν αναγωγικές αντιδράσεις, όπως η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Στην πραγματικότητα, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί τη μεταφορά/παροχή ηλεκτρονίων.

Μικροοργανισμοί που ανάγουν εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές περιλαμβάνουν βακτήρια όπως, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Bacillus*, *Aeromonas*, *Achromobacter*, *Desulfomaculium* (51), *Ochromobacterium*, *Brevibacterium*, *Shewanella*.

Από μελέτες σε μικροοργανισμούς, έχει καταγραφεί ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα στάδια : Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια, μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου και αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε Cr(III) (στις κροκίδες της ιλύος). Η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου αναπτύσσεται αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 3.

### **2.2.1.3 Φυτοαποκατάσταση**

Η φυτοαποκατάσταση είναι μία πολύπλευρη μέθοδος, όπου τα φυτά απορροφούν το χρώμιο και ταυτόχρονα το μετατρέπουν στη λιγότερο ευκίνητη μορφή του, η οποία είναι το Cr(III), μειώνοντας έτσι και την τοξικότητά του. Αποτελεί μία αποτελεσματική και οικονομική τεχνική απομάκρυνσης χρωμίου από το νερό. Συνήθως χρησιμοποιούνται υδρόβια φυτά, μακρόφυτα που έχουν την δυνατότητα μεγάλης βιοσυσσώρευσης χρωμίου στους ιστούς τους, όπως υβρίδια λεύκας (*Populus* sp.) Σινάπι (*Brassica juncea*) και ρισμένα είδη γρασσιδιού (*Agrostis*, *Festuca rubra*).

Ανάλογα με το είδος του φυτού μπορεί να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης και σε μικρούς χρόνους, από 24 ώρες έως και 2 ημέρες, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι και σε περίπτωση αρνητικής επίδρασης του χρωμίου στην ανάπτυξη του φυτού, αυτό συνεχίζει να προσλαμβάνει. Στα πλαίσια της φυτοαποκατάστασης έχουν μελετηθεί εργαστηριακά και σε πιλοτικές μονάδες τεχνικές όπως φυτοσυσσώρευση (*phytoaccumulation*), φυτοεξαγωγή (*phytoextraction*), φυτοσταθεροποίηση (*phyto-stabilization*) και ριζοδιήθηση (*rhizofiltration*) (USEPA, 1997).

Οι τεχνολογίες φυτοαποκατάστασης απαιτούν ακόμα αρκετή έρευνα, ενώ οι μηχανισμοί σύμφωνα με τους οποίους λειτουργούν ακόμα δεν είναι ξεκαθαρισμένοι πλήρως. Παράλληλα, η συχνά μη επιτυχής μετάβαση από τις εργαστηριακές έρευνες στις επικρατούσες συνθήκες στην περιοχή ρύπανσης, αποτελεί ίσως τροχοπέδη, χωρίς βέβαια αυτό να λειτουργεί αποθαρρυντικά.

## **2.2.2 Τεχνικές Απομάκρυνσης**

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου είναι κατάλληλες στην απομάκρυνση Cr(VI) από ρεύματα υγρών αποβλήτων και εφαρμόζονται περισσότερο σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών (βυρσοδεψία, επιμεταλλώσεις, επεξεργασίας ξύλου), τα οποία περιλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

### **2.2.2.1 Προσρόφηση**

Η προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μόρια ρευστών συγκεντρώνονται στην επιφάνεια στερεών προσροφητικών υλικών (adsorbents). Τα μόρια της ρευστής φάσης προσροφώνται στους πόρους στερεών μέσων. Η προσρόφηση δεν πρέπει να συγχέεται με την απορρόφηση, που δε συγκεντρώνει μόρια μόνο στην επιφάνεια, αλλά σε ολόκληρη τη μάζα του σώματος. Ο μηχανισμός της προσρόφησης λειτουργεί όταν τα μόρια του διαλύματος βρεθούν πολύ κοντά στην επιφάνεια του προσροφητικού, οπότε δρουν οι ελκτικές δυνάμεις και τα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια με φυσικούς και χημικούς δεσμούς. Για σταθερή θερμοκρασία η ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα βάρους στερεού είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα και η αντίστοιχη εξίσωση παριστά την «ισόθερμη προσρόφηση».

Η προσρόφηση προσφέρει πλεονεκτήματα κόστους, αποδοτικότητας και εύκολης λειτουργίας σε σύγκριση με άλλες συμβατικές μεθόδους (ιοντοεναλλαγή ή μεμβράνες διήθησης) και κρίνεται φιλική από οικονομικής και περιβαλλοντικής πλευράς.

Τα φυσικά και συνθετικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου είναι: ενεργός άνθρακας, βιολογικά υλικά, ζεόλιθοι, χιτοζάνη και βιομηχανικά απόβλητα.

Ο **ενεργός άνθρακας (activated carbon)** μέχρι σήμερα έχει τη μεγαλύτερη χρήση στην απομάκρυνση χρωμίου από υγρά απόβλητα. Ο ενεργός άνθρακας δείχνει μία ελκυστική επιλογή, καθώς έχει υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας, 500-1500 m<sup>2</sup>/g, ανεπτυγμένη εσωτερική μικροσκοπική δομή και ευρύ φάσμα επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, όπως καρβοξυλομάδες. Η ενεργοποίηση του ενεργού άνθρακα συνήθως πραγματοποιείται με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία (900-1100°C). Ο ατμός διαχέεται στη μάζα του άνθρακα και δημιουργεί πορώδη δομή με πολύ μεγάλο ανάπτυγμα εσωτερικής επιφάνειας.

Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα του ο ενεργός άνθρακας κατηγοριοποιείται σε: σκόνη ενεργού άνθρακα (PAC), κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC), ινώδη ενεργό άνθρακα (ACF) και activated carbon clothe (ACC). Λόγω της διαφορετικής πηγής πρώτης ύλης, της διαδικασίας ενεργοποίησης και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, κάθε τύπος ενεργού άνθρακα διαθέτει

διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που καθορίζουν τις εφαρμογές του. Ως μέγιστες απομακρύνσεις χρωμίου για τους διαφορετικούς τύπους ενεργού άνθρακα έχουν καταγραφεί, PAC: 390mgCr(VI)/g σε pH=2, GAC: 53,19mgCr(VI)/g σε pH=2 και ACF: 40mgCr(VI)/g.

Η **βιοπροσρόφηση** είναι μία νέα διεργασία απομάκρυνση ρυπαντών από υδατικά απόβλητα. Αναπτύσσονται μηχανισμοί όπως χημειορόφηση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση-συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια και τους πόρους του υλικού, ιοντοεναλλαγή, καταβύθιση. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται χαμηλού κόστους γεωργικά απόβλητα τα οποία επιτυχώς απομακρύνουν τα ιόντα χρωμίου από υγρά απόβλητα. Αυτό είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της βιοπροσρόφησης και συνοδεύεται από υψηλή αποδοτικότητα, ελαχιστοποίηση της χημικής ή βιολογικής αναγέννησης του μέσου και δυνατότητα ανάκτησης του μετάλλου. Συνήθως, ως πρώτες ύλες των βιοπροσροφητικών υλικών αξιοποιούνται φλοιοί φουντουκιών και αμυγδάλων, πευκοβελόνες, ελαιοπυρήνας, πριονίδι κ.α.

Τα **βιομηχανικά απόβλητα** χρησιμοποιούνται συχνά ως προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους. Το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου είναι απόβλητο των βιομηχανιών λιπασμάτων και βασικό προσροφητικό μέσο για ρυπαντές όπως φωσφορικά, αρσενικούχα και χρωμικά ιόντα στα υδάτινα συστήματα. Έχει καταγραφεί η ικανότητά του να απομακρύνει κατά μέγιστο 0,47 mg Cr(VI)/g σε pH=5,6. Άλλα βιομηχανικά απόβλητα με ικανότητα προσρόφησης Cr(VI) είναι η σκωρία υψικαμίνων (παραπροϊόν χαλυβουργιών) και η ερυθρά λύς (παραπροϊόν βιομηχανιών αλούμινας). (8),(52),(53)

Τέλος, **τροποποιητικές τεχνικές** χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την επιφάνεια προσρόφησης, την ικανότητα απομάκρυνσης και την εκλεκτικότητα των προσροφητικών μέσων. Η τροποποίηση του ενεργού άνθρακα μπορεί να αφορά χημικά, φυσικά και βιολογικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, η τροποποίηση σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια, την κατανομή μεγέθους πόρων, τον όγκο των πόρων και την παρουσία επιφανειακά λειτουργικών ομάδων. Καθώς η ικανότητα του ενεργού άνθρακα να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο αποδίδεται κυρίως στη συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων με τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, οι τροποποιητικές τεχνικές στοχεύουν σε αυτές τις ομάδες με όξινες, βασικές κατεργασίες και εμπότισμό ξένων υλικών. Ταυτόχρονα, και πολλά βιοπροσροφητικά μέσα υπόκεινται τροποποίηση, καθώς ενώ προσφέρουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους, συχνά οδηγούν σε υψηλές τιμές COD, BOD και TOC στα προς επεξεργασία νερά που εν συνεχεία έχουν αρνητικές συνέπειες για την υδρόβια ζωή.

### **2.2.2.2 Ιοντοεναλλαγή**

Η ιοντοεναλλαγή ορίζεται ως μια αμφίδρομη ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα σε μια υγρή και στερεή φάση, χωρίς την αλλαγή σθένους της δομής του στερεού. Είναι μια διαδικασία διάχυσης ιόντων αντίθετων φορτίων με σκοπό να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα μεταξύ των δυο φάσεων. Χρησιμοποιείται μια στερεή φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες που φέρουν ιοντικό φορτίο συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου. Υπάρχει σε αυτή την περίπτωση η δυνατότητα να ανταλλάξουν τα ιόντα που περιέχονται στο πλέγμα της στερεής φάσης με κάποια ιόντα που περιέχονται διαλυμένα στην υγρή φάση. Οι ουσίες που παρουσιάζουν το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής ονομάζονται «ιοντοεναλλάκτες». Ανάλογα με το φορτίο που εμφανίζουν χωρίζονται σε ιοντοεναλλάκτες κατιόντων (εναλλαγή θετικού φορτίου ιόντων) και ιοντοεναλλάκτες ανιόντων (εναλλαγή αρνητικού φορτίου ιόντων).

Οι ιοντοεναλλάκτες οφείλουν τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες τους σε ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής τους. Αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο είναι δομημένο με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο φέρει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντίθετου φορτίου τα οποία ονομάζονται ιόντα αντιστάθμισης ή αλλιώς εναλλάξιμα ιόντα. Τα ιόντα είναι ελεύθερα να κινούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα και εναλλάσσονται με άλλα ιόντα.

Στη βιβλιογραφία είναι ευρέως αποδεκτό ότι η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση προσρόφησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για πρακτικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να λαμβάνει χώρα τόσο ιοντοεναλλαγή όσο και συνήθης ρόφηση. Άλλωστε, τόσο στην ιοντοεναλλαγή όσο και στη προσρόφηση η μεταφορά μάζας από την υγρή στη στερεή φάση είναι κοινή, καθώς αποτελούν κυρίως διεργασίες διάχυσης.

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με το φαινόμενο της φυσικής ρόφησης. Η ιοντοεναλλαγή περιλαμβάνει την εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας, σε αντίθεση με την φυσική ρόφηση που περιλαμβάνει τη μεταφορά μιας ουσίας από την μια φάση στην άλλη και την αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία στοιχειομετρική. Κάθε ιόν που απομακρύνεται αμέσως αντικαθίσταται από κάποιο άλλο ιόν του ίδιου φορτίου. Στη φυσική ρόφηση, μια διαλυμένη ουσία λαμβάνεται από το στερεό χωρίς να αντικαθιστάται από κάποιο άλλο είδος. Στην ιοντοεναλλαγή, σημαντικό ρόλο παίζει η διάχυση και οι χημικοί παράγοντες παίζουν λιγότερο σημαντικό ρόλο, σε αντίθεση με την ρόφηση, όπου η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από δυνάμεις που δεν είναι ηλεκτροστατικές και για να διασπαστούν αυτές οι δυνάμεις χρειάζονται μεγάλα ποσά θερμότητας.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή της διεργασίας αυτής είναι επί τω πλείστων ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή[6]. Σημαντικοί παράγοντες που παίζουν βασικό ρόλο στην σωστή εκτέλεση της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής είναι η αναγέννηση της στήλης της ιοντοεναλλαγής, η συγκέντρωση των διαλυμάτων, ο ρυθμός παροχής των αποβλήτων, ο χρόνος παραμονής μέσα στην στήλη ιοντοεναλλαγής και η σύστασή τους. Η καταλληλότητα ενός υλικού ιοντοεναλλαγής εκτιμάται πειραματικά με την μέθοδο της προσρόφησης των αποβλήτων.

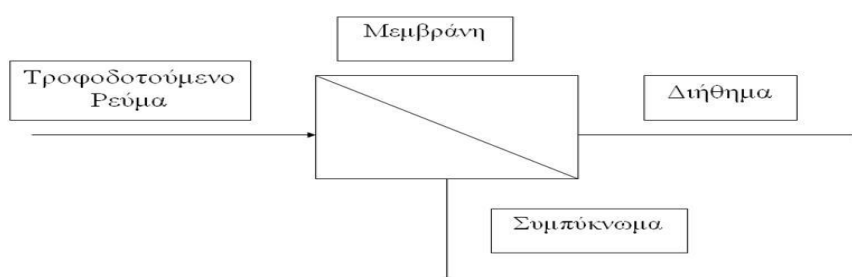
Η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής, είναι πολύ χρήσιμη στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων όπως το χρώμιο. Έχει την ικανότητα να απομακρύνει αποδοτικά υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου από λύματα, αυτή η διεργασία μπορεί να εφαρμοσθεί και για την απομάκρυνση χρωμίου από πόσιμα ύδατα και χρησιμοποιείται παγκοσμίως. Εξαιτίας του θετικού φορτίου του Cr(III) και του αρνητικού φορτίου του Cr(VI), μια διεργασία ιοντοεναλλαγής δυο σταδίων κατά την οποία η χρήση μιας κατιοντικής ρητίνης για την απομάκρυνση του Cr(III) ακολουθείται από τη χρήση μιας ανιοντικής ρητίνης για την απομάκρυνση του Cr(VI) μπορεί να είναι αποτελεσματική αν και τα δυο είδη χρωμίου υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα. Όμως λόγω του ότι υψηλές αποδόσεις απομακρύνσεων πραγματοποιούνται με τη χρήση άκρως όξινων κατιοντικών ρητινών αλλά και ισχυρών αλκαλικών ανιοντικών ρητινών αυτή η προσέγγιση μπορεί να μην είναι πρακτική για την απομάκρυνση χρωμίου από αποθέματα πόσιμων υδάτων.

Παρόλο που όλες οι ανιοντικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες εμφανίζουν μία έντονη εκλεκτικότητα προς το Cr(VI), το πλέγμα των ρητινών αυτό καθεαυτό επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος προσβολής από Cr(VI). Η μεγαλύτερη «διαδρομή» που διανύθηκε (32.000 όγκοι κλινών και 98 ημέρες) επετεύχθη με ρητίνες μεγάλου πορώδους. Μια μελέτη που διενεργήθηκε από τους Bahowick, Dobie and Kumamoto (1996) κατέδειξε ότι με την ιοντοεναλλαγή μπορούσαν να μειωθούν οι μέσες συγκεντρώσεις Cr(VI) στα υπόγεια ύδατα από 30μg·L σε επίπεδα μικρότερα των ορίων ανίχνευσης (2μg·L). Οι ερευνητές συμπέραναν ότι τα ανταγωνιστικά ανιόντα, ειδικά τα θειικά και τα ανθρακικά, είχαν σημαντική επίδραση στην απόδοση της ιοντοεναλλαγής για την απομάκρυνση του Cr(VI). Ο Clifford (1990) βρήκε ότι η ανάκτηση χρωμίου με αναγέννηση με διάλυμα 1N χλωριούχου νατρίου (NaCl) ήταν 75 με 90%. Η ανάκτηση, η οποία ήταν πάντα μικρότερη από 100%, αποδόθηκε στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) με επακόλουθη καταβύθιση πρασινωπού στερεού Cr(OH)(s) ως ίζημα. (8),(2)

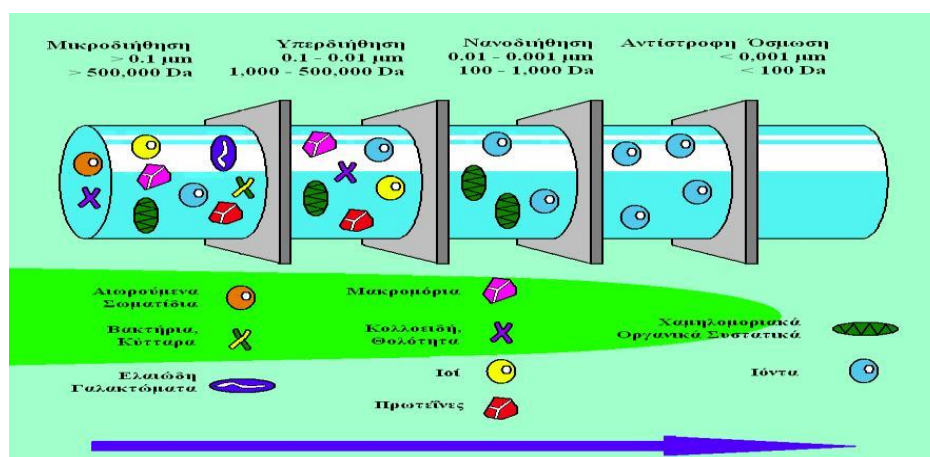
### **2.2.2.3 Μεμβράνες Διήθησης**

Ημιπερατές μεμβράνες χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στην επεξεργασία νερού προκειμένου να απομακρύνουν διαλυτά ιόντα από το υδάτινο μέσο, μεταξύ των οποίων και τα  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Η ροή του νερού διαμέσου της μεμβράνης είναι συνάρτηση της εφαρμοζόμενης πίεσης. Οι μεμβράνες κατηγοριοποιούνται με βάση το μέγεθος των πόρων τους σε μεμβράνες: μικροδιήθησης (μεγαλύτερο μέγεθος πόρων), υπερδιήθησης (ultrafiltration, UF), νανοδιήθησης (nanofiltration, NF) και αντίστροφης ώσμωσης (reverse osmosis, RO) (μικρότερο μέγεθος πόρων).

Με χρήση της αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνεται η μέγιστη καθαρότητα του επεξεργασμένου διαλύματος, ωστόσο η απαίτηση υψηλών πιέσεων λειτουργίας την καθιστά αντιοικονομική. Η τεχνολογία της νανοδιήθησης συγκεντρώνει ολοένα μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση μεμβρανών νανοδιήθησης είναι υποσχόμενα. Λόγω της επιφανειακής αρνητικής φόρτισής τους οι μεμβράνες αυτές απωθούν τα ιόντα χρωμίου. Η απομάκρυνση των ιόντων γίνεται αποτελεσματικότερη με αύξηση του pH. Τέλος, τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου λόγω των μικρών διαστάσεών τους δεν ενδείκνυται να απομακρυνθούν με μικροδιήθηση ή υπερδιήθηση, αν δεν πραγματοποιηθεί προηγουμένως επεξεργασία και συμπλοκοποίησή τους με άλλα μεγαλύτερα μόρια. (8) Στο σχήμα και την εικόνα 2.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα λειτουργίας των μεμβρανών.



**Σχήμα 2.1: Απλοποιημένο διάγραμμα λειτουργίας μεμβρανών**



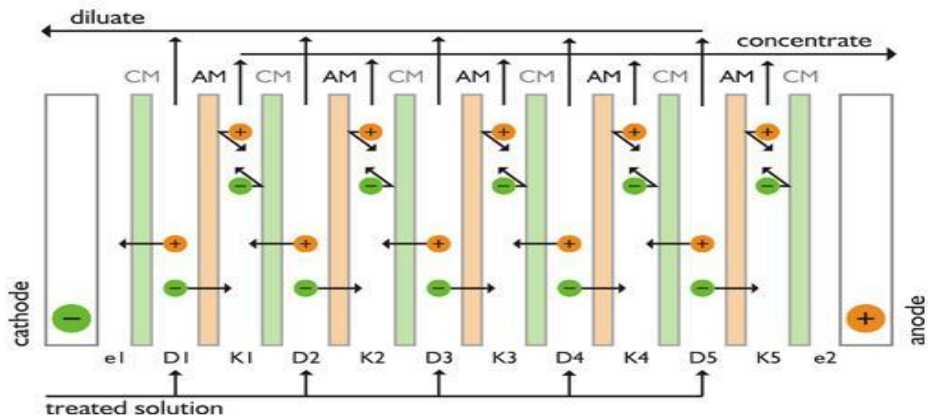
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών (54)

#### 2.2.2.4 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι επεξεργασίας αποτελούν εναλλακτικές τεχνολογίες διαχείρισης των υγρών αποβλήτων. Κυρίως, περιλαμβάνουν:

- (i) Μεμβράνες ηλεκτροδιάλυσης. Η ηλεκτροδιάλυση βασίζεται στην εφαρμογή μικρής συγκέντρωσης δυναμικού (50 - 150 V), σε εδάφη ρυπασμένα με χρώμιο, κατά την οποία τα ιόντα Cr(VI) συγκεντρώνονται στην άνοδο, ενώ το λιγότερο διαλυτό Cr (III) πηγαίνει στην κάθοδο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται επιτόπου με τα ηλεκτρόδια να τοποθετούνται κατευθείαν στο έδαφος σε βάθος 3 έως 5 μέτρα. Η διαδικασία αυτή βελτιστοποιείται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας του εδάφους, αλλά όχι σε σημείο κορεσμού, σε χαμηλή αλμυρότητα, σε χαμηλή αγωγιμότητα και σε υψηλά ποσοστά συγκέντρωσης διαλυτού χρωμίου. Γενικά, η τροφοδότηση του συστήματος με νερό ίσως είναι απαραίτητη για να αντισταθμίσει τις μεγάλες ενδεχομένως αυξομειώσεις στην τιμή του pH, που παρατηρούνται τοπικά από τη «μετανάστευση» ιόντων H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> και OH<sup>-</sup> σε διαφορετικές διευθύνσεις (Guertin J. et al, 2004). Στις περισσότερες περιπτώσεις, το υπόγειο νερό συλλέγεται από κάθε ηλεκτρόδιο, μετά το πέρας της μεθόδου και επεξεργάζεται. Τα χρωμικά ιόντα τελικά απομακρύνονται με έκπλυση, λαμβάνοντας έτσι δύο είδη απορροών, μια αραιωμένη (καθαρή) και μια πιο πυκνή (52),(53) . Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροδιάλυσης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:





**Σχήμα 2.2:** Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροδιάλυσης. AM:Μεμβράνη διέλευσης ανιόντων. CM:Μεμβράνη διέλευσης κατιόντων (55)

(ii) Ηλεκτροχημική καταβύθιση. Με χρήση ηλεκτρικού δυναμικού μπορεί τροποποιηθεί η συμβατική μέθοδος καταβύθισης. Η διεργασία πραγματοποιείται σε ηλεκτρολυτικό κελί με δύο πλάκες σιδήρου για άνοδο και κάθοδο. Έχουν επιτευχθεί απομακρύνσεις της τάξης του 82% Cr(VI) από υγρά απόβλητα αρχικής συγκέντρωσης 2100 mg/L. (52)

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνικών απομάκρυνσης Cr(VI) απεικονίζονται στον πίνακα 2.1.

Τεχνολογία	Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
	Ενεργός άνθρακας	Το πιο αποδοτικό προσροφητικό με υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας, υψηλή χωρητικότητα και ρυθμός προσρόφησης, γρήγορη κινητική	Υψηλό κόστος, η απόδοση εξαρτάται από το είδος του ενεργού άνθρακα, υψηλό κόστος αναγέννησης
<b>Προσρόφηση</b>	Χιτοζάνη	Χαμηλό κόστος προσροφητικού, περιβαλλοντικά φιλικό, υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα, άριστες ιδιότητες διάχυσης, εύκολη αναγέννηση	Μη πορώδες υλικό, οι ροφητικές ικανότητες εξαρτώνται από την προέλευση του υλικού, απόδοση εξαρτώμενη από το pH
	Βιοπροσροφητικά	Χαμηλό κόστος, ελάχιστη παραγωγή ιλύος, εύκολη αναγέννηση, δυνατότητα για ανάκτηση μετάλλου, μη απαίτηση για προσθήκη θρεπτικών	Απόδοση εξαρτώμενη έντονα από το pH, ευαισθησία στην παρουσία οργανικής ή ανόργανης ύλης, ανάγκη μεγάλης ποσότητας βιοπροσροφητικού
	Ανόργανες μεμβράνες	Χημική και θερμική σταθερότητα, μικρή απαίτηση χώρου	Υψηλό κόστος, μικρή επιφάνεια
<b>Μεμβράνες</b>	Πολυμερικές μεμβράνες	Μικρή απαίτηση χώρου	Χαμηλή χημική και θερμική σταθερότητα, φράξιμο μεμβράνης
	Υγρές μεμβράνες	Υψηλή εκλεκτικότητα και ρυθμός διάχυσης	Αστάθεια
	Γενικά	Μη παραγωγή ιλύος, μειωμένοι χρόνοι διεργασίας, χαμηλές ενεργειακές ανάγκες	Υψηλό κεφάλαιο επένδυσης, απαίτηση για ελεγχόμενη λειτουργία, ανάγκη για έλεγχο της τροφοδοτούμενης συγκέντρωσης
<b>Ιοντοεναλλαγή</b>		Ενεργειακή απόδοση	Απαίτηση παρακολούθησης συγκεντρώσεων διαλύματος, αύξηση απόδοσης με θέρμανση
<b>Ηλεκτροχημική κατεργασία</b>	Ηλεκτροχημική καταβύθιση	Μη απαίτηση για χημικά αντιδραστήρια, υψηλή εκλεκτικότητα, χαμηλό κόστος	Παραγωγή ιλύος

**Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνικών απομάκρυνσης Cr(VI). (52)**

### **2.2.3 Τεχνικές περιορισμού**

Οι τεχνολογίες αυτές εμποδίζουν τη φυσική εξάπλωση της ρύπανσης σε περιοχές μεγαλύτερης έκτασης. Περιλαμβάνουν τεχνολογίες σταθεροποίησης ή στερεοποίησης, υαλοποίησης εδάφους, φραγμάτων. Αυτές οι τεχνικές στοχεύουν είτε στην απομόνωση των ρύπων, είτε στην ακινητοποίηση τους σε συγκεκριμένη περιοχή (*in situ*), ώστε να μην εξαπλώνονται σε περαιτέρω ζώνες του υδροφόρου ορίζοντα

#### **2.2.3.1 Τεχνολογία φραγμάτων**

Φυσικά φράγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον περιορισμό και την «απομόνωση» ρύπων όπως το Cr(VI) κυρίως στα υπόγεια νερά. Είναι μία τεχνολογία *in situ*. Τα φυσικά φράγματα κατασκευάζονται από υλικά χαμηλής διαπερατότητας όπως τσιμεντολάσπη, ενέματα (πηλός ασβέστου ή τσιμέντου) και συνθετικά υλικά (π.χ. πολυαιθυλένιο). Ωστόσο, επειδή στην περίπτωση των φυσικών φραγμάτων πάντοτε υπάρχει ο κίνδυνος κάποιων διαρροών, χημικά τεχνητά φράγματα έχουν αναπτυχθεί ως εναλλακτικές λύσεις. Τα χημικά φράγματα είναι διαπερατά και επιτρέπουν τη ροή των υπόγειων νερών, περιορίζουν, όμως, την κινητικότητα του ρύπου. Κατασκευάζονται από Fe(O), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaS, όποτε και δρουν ανάγοντας το Cr(VI) σε ακίνδυνο Cr(III). Ακόμη, συχνά για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται ζεόλιθοι, πολυμερή ή GAC (κοκκώδης ενεργός άνθρακας) που έχουν προσροφητικές ιδιότητες. Οι τεχνολογίες φραγμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε περιπτώσεις όπου το υπόγειο φορτίο παραμένει σταθερό, χωρίς εποχικές αυξομειώσεις στη ροή.

#### **2.2.3.2 Τεχνική της υαλοποίησης**

Η υαλοποίηση είναι μία μέθοδος που εφαρμόζεται απευθείας, κατά την οποία τοποθετείται μία διάταξη ηλεκτροδίων μέσα στο έδαφος και στέλνοντας ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό μέχρι να λιώσει, «κλείνει» τα μέταλλα σε ένα υαλώδες μείγμα. Θερμική αντίσταση λιώνει το έδαφος και η τήξη προχωράει προς τα έξω, καθώς το λιωμένο χώμα παρέχει περαιτέρω αγωγιμότητα στο εφαρμοζόμενο ρεύμα. Η τεχνική της υαλοποίησης είναι ιδανική σε περιοχές όπου η απομάκρυνση της μόλυνσης δεν είναι δυνατή είτε λόγω βάθους είτε λόγω άλλων φυσικών περιορισμών.

Το ενεργειακό κόστος βέβαια πρέπει να ληφθεί υπόψη καθώς και οι συνθήκες του εδάφους. Αν για παράδειγμα, το έδαφος είναι πολύ ξηρό, η θερμοκρασία του και η αγωγιμότητά του θα χρειαστούν ενίσχυση για να επιτευχθεί ένα αρχικό μονοπάτι για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Λόγω όμως του υψηλού κόστους, η υαλοποίηση παραμένει σπάνια χρησιμοποιούμενη μέθοδος, ενώ ένα

ακόμα ελάττωμα της είναι η εναπομένουσα υαλώδη μάζα που καθιστά το έδαφος ακατάλληλο για πολλές συχνές εφαρμογές, όπως την καλλιέργεια σπαρτών (Guertin J. et al, 2004).

### **2.2.3.3 Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση**

Η στερεοποίηση αναφέρεται στην επεξεργασία του χρωμίου με σκοπό να πάρει τη μορφή στερεού μίγματος μέσω ενός προσθέτου, όπως τσιμέντο. Η σταθεροποίηση αφορά στο σχηματισμό αδιάλυτης χημικής ένωσης χρωμίου. Ο κύριος σκοπός με αυτές τις τεχνολογίες είναι η μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση του χρωμίου. Ωστόσο μερικές φορές το Cr(VI) μπορεί να ξεπλυθεί στο υπόγειο νερό με τον καιρό ή με μια αλλαγή στις περιβαλλοντικές συνθήκες του πεδίου. Η αναγωγή του με S-2 πριν τη σταθεροποίηση μειώνει τις πιθανότητες επανακινητοποίησης του Cr(VI). Οι Allan και Kukacha (1995) βρήκαν ότι κατά τη σταθεροποίηση με τροποποιημένο μίγμα σκωρίας / τσιμέντου δεν εκπλύθηκε τόση ποσότητα Cr(VI) όση με τσιμέντο Portland ή με ασβέστη. Με αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας μειωνόταν η ποσότητα Cr(VI) που επλενόταν (Allan & Kukacha, 1995).

Η στερεοποίηση / σταθεροποίηση είναι μέθοδος εφαρμόσιμη σε περιοχές με χαμηλού βάθους ρύπανση (2 έως 5 m). Το εκτιμώμενο κόστος πρέπει να περιλαμβάνει το κόστος για τα χημικά της προκατεργασίας, τα αντιδραστήρια σταθεροποίησης, τον εξοπλισμό, τις ενεργειακές απαιτήσεις, τις δοκιμές και το κόστος επίβλεψης .

### **2.3 Αξιολόγηση μεθόδων απομάκρυνσης Cr(VI)/Μειονεκτήματα συμβατικών τεχνολογιών**

Καθεμία από τις τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου που αναφέρθηκαν, δίνει διαφορετικά επίπεδα εκροής. Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας που παρέχει κάθε τεχνολογία εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος (οι οποίες όπως αναφέρθηκε καθορίζουν την χημική μορφή του χρωμίου) ,την αρχική συγκέντρωση και την παρουσία άλλων ενώσεων στο διάλυμα.

Η σύγκριση των διαφόρων τεχνικών αυτών είναι δύσκολη. Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου έχει μελετηθεί σε διαφορετικές συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης, pH, θερμοκρασίας κτλ. Τα υδατικά συστήματα που έχουν μελετηθεί, περιλαμβάνουν τα υπόγεια νερά, υγρά απόβλητα βυρσοδεψίων, λουτρά επιμεταλλωτηρίων, συνθετικά διαλύματα, γεγονός που καθιστά τη σύγκριση των τεχνικών απομάκρυνσης ακόμα πιο δύσκολη.

Για την απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα, οι τεχνικές που χαίρουν μεγαλύτερης αποδοχής σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, είναι η προσρόφηση κυρίως ενεργού άνθρακα, η χημική αναγωγή και κατακρήμνιση

και η ιοντοεναλλαγή. Ωστόσο κάθε τέτοια τεχνολογία επεξεργασίας χρωμίου, εκτός του υψηλού κόστους απόκτησης, εφαρμογής, παρακολούθησης και συντήρησης, δίνει ένα υπόλειμα αποβλήτων, το οποίο απαιτεί περαιτέρω διαχείριση. Οι τύποι των υπολειμάτων αυτών είναι: Επιβαρημένη με χρώμιο ιλύς που παράγεται από τη χημική καθίζηση, επιβαρημένα με χρώμιο υψηλής συγκέντρωσης απόνερα έκπλυσης στοιχείων διύλισης και ιοντοεναλλαγής, διαλύματα αλάτων υψηλής συγκέντρωσης, που χρησιμοποιήθηκαν ως κροκιδωτικά και χρησιμοποιημένα προσροφητικά και ρητίνες ιοντοεναλλαγής.

Με βάση τα παραπάνω, τα κυριότερα μειονεκτήματα των συμβατικών τεχνολογιών απομάκρυνσης χρωμίου συνοψίζονται ως εξής :

- Αντιοικονομικότητα των συμβατικών τεχνολογιών όταν οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο προς επεξεργασία απόβλητο είναι χαμηλές (1-100 mg/L).
- Παραγωγή ιλύος επιβεβαρημένης με συμπλοκοποιημένο χρώμιο από τη χημική καθίζηση.
- Υδατικά απόβλητα έκπλυσης στοιχείων ιοντοεναλλαγής επιβεβαρημένα με χρώμιο.
- Απαίτηση προεπεξεργασίας για την εφαρμογή ιοντοεναλλαγής που ανεβάζει το κόστος.
- Υψηλό λειτουργικό κόστος μεμβρανών.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει στροφή στη μελέτη βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 3.

## ΜΕΡΟΣ 2<sup>ο</sup>: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ Cr

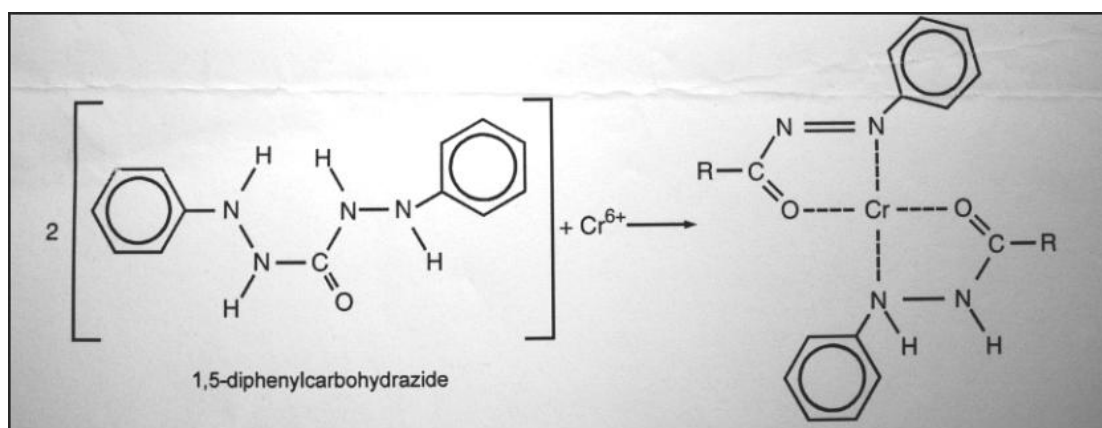
Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού του ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε νερά, υδατικά απόβλητα και άλλες υδατικές μάζες παρατίθενται παρακάτω.

### ❖ Χρωματομετρική μέθοδος

Η χρωματομετρία είναι χρήσιμη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), σε φυσικά ή επεξεργασμένα νερά σε εύρος συγκέντρωσης 100-1000 µg/L. Ορίζεται ως πρότυπη μέθοδος από το “Standard Methods”, 3500-Cr B.

Το εξασθενές χρώμιο προσδιορίζεται χρωματομετρικά με αντίδραση με diphenylcarbazide σε όξινες συνθήκες. Παράγεται ένα βιολετί σύμπλοκο, του οποίου η απορρόφηση μετράται με φασματοφωτόμετρο στα 540 nm. Για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου, το χρώμιο οξειδώνεται προς εξασθενές, μέσω χώνευσης με μίγμα θειϊκού-νιτρικού οξέος και οξείδωση με υπερμαγγανικό κάλιο, πριν αντιδράσει με το diphenylcarbazide. Πριν τη μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος απαιτείται ρύθμιση pH σε όξινες συνθήκες με χρήση H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και προσαρμογή pH=1±0,3, ώστε να προκύψει το βιολετί χρώμα. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν πως βέλτιστο εύρος pH για την ανάπτυξη του χρώματος είναι 1,6-2,2.

Παρεμβολές στη μέθοδο μπορούν να προκύψουν παρουσία μολυβδενίου και υδραργύρου για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 200 mg Mo ή Hg/L. Παρεμβολές προκύπτουν και για συγκεντρώσεις βαναδίου κατά 10 φορές μεγαλύτερες από του χρωμίου, ενώ και τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 mg/L προσδίδουν κίτρινο χρώμα στο δείγμα. (56)



Εικόνα 2.2: Χημική ένωση εξασθενούς χρωμίου με diphenylcarbazide.

Η χρήση της χρωματομετρίας με 1,5-diphenylcarbazide για ποσοτικό προσδιορισμό του Cr(VI), προβλέπεται και από το διεθνές πρότυπο ISO 11083:1994, με δυνατότητα προσδιορισμού 0,05-3 mg Cr(VI)/L.

#### ❖ Ιοντική χρωματογραφία (IC)

Η μέθοδος της ιοντικής χρωματογραφίας με φωτομετρική ανίχνευση, 3500-Cr C-“Standard Methods”, είναι κατάλληλη για προσδιορισμό του διαλυμένου εξασθενούς χρωμίου σε πόσιμο νερό, υπόγεια νερά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Το υδατικό διάλυμα διηθείται και ρυθμίζεται το pH του σε τιμές 9-9,5 με ρυθμιστικό διάλυμα. Στο pH αυτό μειώνεται η διαλυτότητα του τρισθενές χρωμίου. Το δείγμα εισάγεται στα υγρά έκλουσης θειούχου αμμωνίου και υδροξειδίου του αμμωνίου. Το τρισθενές χρώμιο του διαλύματος διαχωρίζεται από το εξασθενές στη στήλη. Μετά το διαχωρισμό, το εξασθενές χρώμιο αντιδρά με αζίδιο που του προσδίδει χρώμα και πραγματοποιείται μέτρηση στα 530 nm. Το εξασθενές χρώμιο ταυτοποιείται βάσει του χρόνου ανάλυσης.

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης για πόσιμο νερό, υπόγειο νερό, πρωτογενή ρεύματα εκροής υδατικών αποβλήτων και απόβλητα ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων είναι 0,3 μg/L. (56)

#### ❖ Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Το ολικό χρώμιο μπορεί να προσδιοριστεί με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης είτε με τεχνική ατομοποίησης με φλόγα (FAAS) (3111 B και C-“Standard Methods”), είτε με τεχνική ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης (ETAAS) (3113 B-“Standard Methods”).

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας, το δείγμα εισάγεται στη φλόγα και ατομοποιείται. Η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία (λυχνία κοίλης καθόδου) σχάζεται από περιστρεφόμενο κατοπτρικό τεμαχιστή, ώστε να διακρίνεται από τη συνεχή εκπεμπόμενη ακτινοβολία της φλόγας. Στη οργανολογία ακολουθεί μονοχρωμάτορας και ανιχνευτής που μετρά την ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε από άτομα του στοιχείου στη φλόγα. Επειδή κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό μήκος κύματος, ξεχωριστή πηγή ακτινοβολίας απαιτείται για κάθε μετρούμενο μεταλλικό στοιχείο. Χρησιμοποιώντας τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας ο προσδιορισμός χρωμίου μπορεί να γίνει είτε με άμεση αναρρόφηση σε φλόγα αέρα-ακετυλενίου, είτε με μέθοδο που συνδυάζει αποσιδήρωση μεδιθειοκαρβαμιδικής πυρρολιδίνης αμμωνίου (APDC), απομάκρυνση μετάλλου σε μεθυλο-ισοβουτυλο-κετόνη (MIBK) ακολουθούμενες από αναρρόφηση σε φλόγα

αέρα ακετυλενίου. Στη δεύτερη περίπτωση, μπορεί να γίνει προσδιορισμός χαμηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου, καθώς το MIBK απομακρύνει μόνο το εξασθενές χρώμιο, το οποίο συγκρατείται στην οργανική φάση που τελικά διασπείρεται μέσα στη φλόγα. Ωστόσο, για τον προσδιορισμό του ολικού χρωμίου, το τρισθενές μπορεί να οξειδωθεί προς εξασθενές με υπερμαγγανικό κάλιο και να μετρηθεί έπειτα σε αυτή την οξειδωτική κατάσταση.

Η ηλεκτροθερμική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στις ίδιες αρχές με την FAAS, με τη διαφορά ότι ένας ηλεκτρικά θερμαινόμενος ατομοποιητής ή φούρνος γραφίτη αντικαθιστά την κεφαλή του καυστήρα. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου μικρότερες από 50 μg/L σε νερά και υδατικά απόβλητα. (56)

Η χρήση της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, AAS, για ποσοτικό προσδιορισμό του ολικού χρωμίου, προβλέπεται και από το διεθνές πρότυπο ISO 9174:1998, με δυνατότητα προσδιορισμού 0,5-20 mg Cr/L με την FAAS και 5-100 μg/L με την EAAS.

#### ❖ Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Στα πρότυπα του “Standard Methods” περιγράφεται η χρήση τόσο φασματομετρίας ατομικής εκπομπής (3120), όσο και φασματομετρίας μάζας (3125) με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, για τον προσδιορισμό ολικού χρωμίου συγκεντρώσεων της τάξης των mg/L. (56) Οι μέθοδοι αυτοί προτείνονται και από την EPA (Environmental Protection Agency), όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.2.



Χημικό είδος	No. αναλυτικής μεθόδου	Χρήση	Οργανολογία	Όριο ανίχνευσης	Μονάδες
<b>Cr ολικό</b>	EPA 200.7	Προσδιορισμός διαλυμένων στοιχείων σε υπόγεια νερά και πόσιμο νερό. Προσδιορισμός συνολικών συγκεντρώσεων ανακτήσιμων στοιχείων σε υγρά απόβλητα, ιλύ και στερεά δείγματα.	Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-AES	4,0	μg/L
<b>Cr ολικό</b>	EPA 200.8	Προσδιορισμός διαλυμένων στοιχείων σε υπόγεια, επιφανειακά νερά και πόσιμο νερό. Προσδιορισμός συνολικών συγκεντρώσεων ανακτήσιμων στοιχείων σε υγρά απόβλητα, ιλύ και στερεά δείγματα.	Φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS	0,9	μg/L
<b>Cr(VI)</b>	EPA 218.6	Προσδιορισμός Cr(VI) σε πόσιμο νερό με IC-PDC	Ιοντική χρωματογραφία για την αγωγιμομετρική ανίχνευση διαχωρισθέντων ιόντων (post-column derivatization), IC-PDC	0,2	μg/L
<b>Cr ολικό</b>	EPA 6010B	Ανάλυση ιχθών στοιχείων σε υδάτινες μήτρες	ICP-AES	4,7	μg/L
<b>Cr ολικό</b>	EPA 6020	Ανάλυση στοιχείων σε υδάτινες μήτρες	ICP-MS	0,02	μg/L
<b>Cr(VI)</b>	EPA 7196A water	Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλυμένου Cr(VI) σε εκχυλίσματα και υπόγεια νερά. Προσδιορισμός σε οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα απουσίας παρεμποδιστικών ουσιών.	Φασματοφωτόμετρο	50	μg/L

Πίνακας 2.2: Προτεινόμενες από την EPA αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού χρωμίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΜΕΡΟΣ 1<sup>ο</sup>: ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

#### 3.1 Βιολογική απομάκρυνση-Περιγραφή τεχνολογίας

Ο σκοπός της τεχνολογίας αυτής είναι να μετατρέψει το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) στην πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή του, το τρισθενές χρώμιο Cr (III). Η εφαρμογή βιολογικών συστημάτων επεξεργασίας με τη χρήση κατάλληλα επιλεγμένης βιομάζας, επιτρέπει να γίνει αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του εξασθενούς χρωμίου, μετατρέποντάς το σε τρισθενές, μέσω κυτταρικών δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές χρώμιο Cr(III) με βιολογική επεξεργασία αποτελεί μια μέθοδο «σταθεροποίησης» του ρύπου, η οποία μπορεί να μειώσει ουσιαστικά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση των μικροοργανισμών στην απομάκρυνση μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα. Πρόκειται για αξιοποίηση βιολογικών ή βιολογικά επαγόμενων διεργασιών που είναι ανταγωνιστικές, αποτελεσματικές και οικονομικές σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας ενώ, έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται και βιολογικές μέθοδοι και για τους ανόργανους ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα (π.χ.χρώμιο) (Σκορδίλης και Κομνίτσας, 2004).

Η διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας συμπεριλαμβάνει μια ποικιλία από φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες που υπό θετικές συνθήκες μπορούν να δραστηριοποιηθούν χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση έτσι ώστε να μειώσουν τη μάζα, τη τοξικότητα, τη κινητικότητα, την ένταση ή την συγκέντρωση των ρύπων στους υδροφόρους.

Αρκετοί μικροοργανισμοί έχουν αναφερθεί ότι μετατρέπουν το ισχυρά διαλυτό και τοξικό εξασθενές χρώμιο, στο λιγότερα επικίνδυνο και αδιάλυτο τρισθενές. Μερικοί από αυτούς είναι οι: *Pseudomonas anbigua G-1*, *Pseudomonas fluorescence LB 300*, *Echerichia coli ATCC 33456*, *Bacillus sp.*, *Enterobacter cloacae*, *Clavibacter michiganense*, *Acinetobacter* (57),(58). Για να συντελεσθεί η απομάκρυνση του χρωμίου μέσω μικροοργανισμών υπάρχουν οι εξής βασικές απαιτήσεις:

1. Παρουσία κατάλληλων μικροοργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών που παράγουν ένζυμα κατάλληλα για τον μεταβολισμό του χρωμίου.
2. Παρουσία ουσιών οι οποίες με την αποσύνθεσή τους θα παράσχουν την απαιτούμενη ενέργεια για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

3. Παρουσία θρεπτικών ουσιών (nutrients), όπως το άζωτο, ο φωσφόρος, το κάλιο, το θείο κλπ. που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.
4. Παρουσία δεκτών ηλεκτρονίων (electron acceptors), δηλαδή ατόμων ή ριζών τα οποία δέχονται τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν κατά την οξείδωση/αναγωγή του χρωμίου.
5. Παρουσία κατάλληλων συνθηκών για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών όπως θερμοκρασία και pH.

Συνεπώς, στόχος των τεχνολογιών βιολογικής αποκατάστασης, είναι η εξασφάλιση και η ενίσχυση, με ελεγχόμενο τρόπο των ανωτέρω συνθηκών ώστε να συντελεσθεί η αποσύνθεση των ουσιών που αποτελούν το ρυπαντικό φορτίο.

### **3.2 Βασικοί μηχανισμοί βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου**

Η συνεχής παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον, κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, καθιστά διάφορους μικροοργανισμούς ικανούς να αναπτύσσονται παρουσία του τοξικού εξασθενούς χρωμίου και να το ανάγουν στο λιγότερο επικίνδυνο και τοξικό, τρισθενές χρώμιο.

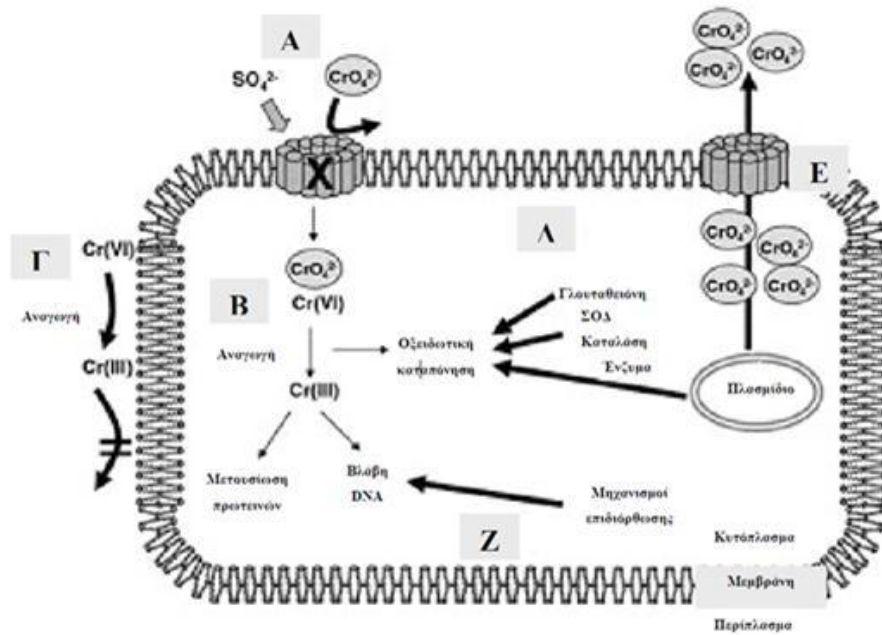
Οι μικροοργανισμοί σε συνδυασμό με ορισμένους ειδικούς μηχανισμούς που αναλύονται παρακάτω, όπως η βιοσυσώρευση, η βιοπροσρόφηση, η ενζυματική αναγωγή μπορούν να καταλύσουν αναγωγικές αντιδράσεις, όπως η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Στην πραγματικότητα, η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί τη μεταφορά/παροχή ηλεκτρονίων.

#### **3.2.1 Βιολογική Αναγωγή**

Η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να πραγματοποιείται αερόβια, αναερόβια ή/και από βακτήρια που αναπτύσσονται παρουσία και απουσία οξυγόνου. Από μελέτες σε μικροοργανισμούς, έχει καταγραφεί ότι η μικροβιακή απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από διαλύματα, περιλαμβάνει τυπικά τα ακόλουθα\ στάδια (59):

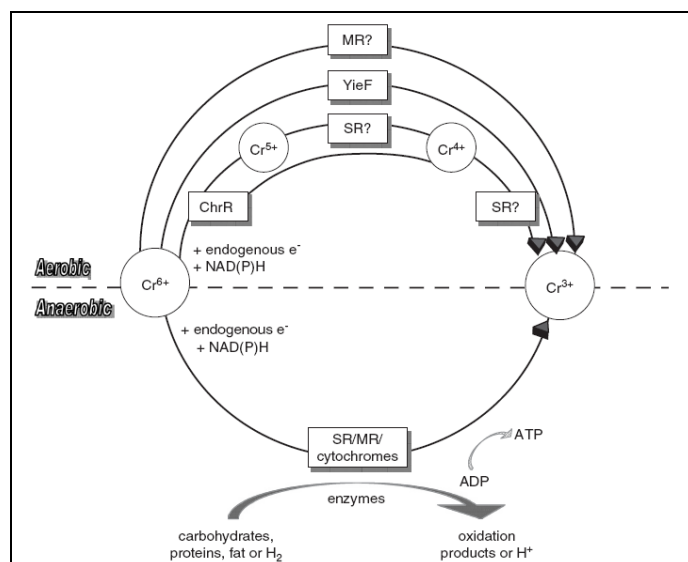
1. Δέσμευση του χρωμίου στην κυτταρική επιφάνεια.
2. Μεταφορά του χρωμίου εντός του κυττάρου.
3. Αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε Cr(III) (στις κροκίδες της ιλύος).

Οι μηχανισμοί αυτοί αποτελούν ουσιαστικά μηχανισμούς προστασίας έναντι των τοξικών επιδράσεων του χρωμίου, όπως απεικονίζεται και στο σχήμα 3.1



Σχήμα 3. 1:Μηχανισμοί προστασίας των μικροοργανισμών σε ενώσεις του χρωμίου. Α) Είσοδος μετάλλου μέσω αντλιών θείου, Β) Ενδοκυτταρική αναγωγή μετάλλου, Γ) Εξωκυτταρική αναγωγή μετάλλου, Δ) Ενεργοποίηση μηχανισμών οξειδωτικής καταπόνησης, Ε) Μεταφορά ιόντων μετάλλου έξω από το κύτταρο, Ζ) Ενεργοποίηση μηχανισμών επιδιόρθωσης βλαβών DNA (60)

Ο πιο πιθανός ενζυμικός μηχανισμός αναγωγής Cr(VI) απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Η βιολογική αναγωγή είναι οικονομικά αποδοκτή και βιώσιμη. Εργαστηριακές έρευνες έχουν αποδείξει ότι η βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το διαλυμένο οξυγόνο, η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, το pH, η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου κ.ά.(61)



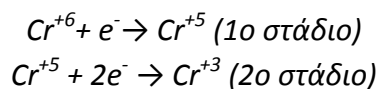
Σχήμα 3.2: . Μηχανισμός ενζυμικής αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες (άνω μέρος) και αναερόβιες (κάτω μέρος) συνθήκες. (61)

### **3.2.1.1 Αερόβια Βιολογική Αναγωγή**

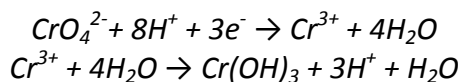
Στην περίπτωση της αερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυταρόπλασμα ή στο διαλυτό κλάσμα του κυττάρου και χρειάζονται προσθήκη άνθρακα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή (62). Το NADH χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων. Η αντίδραση της αναγωγής διεξάγεται σε 2 ενδιάμεσα στάδια:

- i. αρχικά το εξασθενές χρώμιο Cr (VI) δέχεται ένα μόριο NADH και παράγεται το πεντασθενές χρώμιο Cr(V) σαν ενδιάμεσο προϊόν (1ο στάδιο)
- ii. το πεντασθενές χρώμιο Cr (V) δέχεται δύο ηλεκτρόνια για τον σχηματισμό του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) (2ο στάδιο)

Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) σε τρισθενές χρώμιο Cr(III) παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), αποτελεί διεργασία συν-μεταβολισμού και δεν παράγεται βιοχημική ενέργεια για την υποστήριξη της κυτταρικής αύξησης. Αξίζει να σημειώσουμε, ότι το παραγόμενο τρισθενές χρώμιο Cr(III), έχει την μορφή δυσδιάλυτου Cr(OH) (63). Η συνολική βιοαναγωγή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και η καθίζηση του τρισθενούς χρωμίου Cr(III) παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις: (64):



Σημαντικές ερευνές έχουν διεξαχθεί προκειμένου να μελετηθεί πλήρως ο μηχανισμός της αερόβιας βιολογικής απομάκρυνσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πείραμα των Caravelli H. Alejandro et al (2007), οι οποίοι μελέτησαν την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου από το *Sphaerotilus natans*, έναν νηματοειδή μικροοργανισμό, που βρίσκεται συνήθως στις οικολογικές κοινότητες ρυπασμένων νερών και σε συστήματα ενεργού ιλύος κυρίως με νηματοειδή προβλήματα διόγκωσης. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας έδειξαν ότι ο *S. natans* ήταν σε θέση να αναγάγει αποτελεσματικά το εξασθενές χρώμιο σε τρισθενές χρώμιο με αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος διχρωμικού που κυμαίνονται μεταξύ 4,5 - 80 mg/l Cr(VI) χρησιμοποιώντας γλυκόζη ως πηγή άνθρακα κάτω από αερόβιες συνθήκες. Στην περίπτωση αναγωγής του με Cr(VI) μέσω του *S. natans* δεν απαιτείται το στάδιο του εγκλιματισμού για τη βελτίωση της βιολογικής διαδικασίας. Επίσης, αντίθετα με άλλους μικροοργανισμούς, δεν ήταν απαραίτητη η καλλιέργεια του σε πλούσια θρεπτικά συστατικά μέσα για να επιτευχθεί μια καλή απόδοση. Τέλος, ακόμα ένα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η συγκέντρωση της βιομάζας *S. natans* παρέμεινε περίπου σταθερή κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων, μειώνοντας έτσι τα προβλήματα τελικής διάθεσης της βιομάζας. Στον παρακάτω πίνακα παρατηρούμε ορισμένα στελέχη μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να δρουν κατώ από αερόβιες συνθήκες. (61)

<b>Μικροοργανισμοί αερόβιας αναγωγής χρωμίου</b>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Alcaligenes eutrophus</i>
<i>Pseudomonas fluorescens</i>
<i>Pseudomonas synxantha</i>
<i>Bacillus</i> spp.
<i>Escherichia coli</i> ATCC 33456
<i>Shewanella alga</i>
<i>Pseudomonas maltophilia</i> O-2
<i>Bacillus megaterium</i> TKW3

Πίνακας 3.1: Μικροοργανισμοί αερόβιας αναγωγής χρωμίου (61)

### **3.2.1.2 Αναερόβια Βιολογική Αναγωγή**

Οι αναερόβιες μέθοδοι γίνονται όλο και πιο σημαντικές και μελετώνται εντατικότερα, δεδομένου ότι είναι οικονομικά αποδοτικότερες και ασφαλέστερες για το περιβάλλον. Στη περίπτωση της αναερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η αναγωγή οφείλεται σε αναγωγάσες της κυτταρικής μεμβράνης. Κατά την απουσία οξυγόνου, το Cr(VI) μπορεί να χρησιμεύσει ως δέκτης ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα για ένα μεγάλο φάσμα δοτών ηλεκτρονίων, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, υδρογόνο, NAD(P)H και ενδογενή αποθέματα ηλεκτρονίων (65). Οι Imai και Gloyna (1993), υποστήριξαν ότι η αναερόβια αναγωγή πραγματοποιείται στην εξωτερική επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου, αφού για τιμές pH=7 το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) εμφανίζεται ως CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρούσιάζονται οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που δρουν κάτω από αναερόβιες συνθήκες .

<b>Μικροοργανισμοί αναερόβιας αναγωγής χρωμίου</b>	
<i>Pseudomonas dechromaticans</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>Pseudomonas chromatophilia</i>	<i>Achromobacter Eurydice</i>
<i>Aeromonas dechromatica</i>	<i>Micrococcus roseus</i>
<i>Bacillus cereus</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>
<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Desulfovibrio vulgaris</i>
<i>Pseudomonas ambigua</i>	<i>Desulfomicrobium norvegicum</i>
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Desulfotomaculum reducens</i>
<i>Microbacterium</i> sp. MP30	<i>Shewanella putrefaciens</i> MR-1
<i>Geobacter metallireducens</i>	<i>Pantoea agglomerans</i> SP-1
<i>Agrobacterium radiobacter</i> EPS-916	<i>Deinococcus radiodurans</i> R1
<i>Pyrobaculum inslandicum</i>	

Πίνακας 3.2: Μικροοργανισμοί αναερόβιας αναγωγής χρωμίου(61)

### **3.2.2. Βιοπροσρόφηση**

Η **βιοπροσρόφηση** μπορεί να οριστεί, ως η δυνατότητα των βιολογικών υλικών να συσσωρεύουν τα βαρέα μέταλλα απομακρύνοντάς τα από το υποβαθμισμένο νερό. Είναι μια διαδικασία ανεξάρτητη του μεταβολισμού, επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο από ζωντανά όσο και από νεκρά κύτταρα. Η προσρόφηση γίνεται μέσα στο κυτταρικό τοίχωμα και πραγματοποιείται σε τρία βήματα: Πρόσδεση-ρόφηση των ιόντων Cr(VI) σε θετικά φορτισμένες ομάδες στην επιφάνεια της βιομάζας, αναγωγή Cr(VI) σε Cr(III) μέσω γειτονικών ομάδων ηλεκτρονιοδοτών και τέλος απελευθέρωση των τρισθενών ιόντων στην υδατική φάση λόγω είτε απωθητικών δυνάμεων με θετικά φορτισμένες ομάδες, είτε συμπλοκοποίησης με γειτονικές ομάδες. Πρόκειται δηλαδή για μηχανισμό βιορόφησης συζευγμένης με αναγωγή. Οι μικροοργανισμοί διαθέτουν πολλές ενεργές θέσεις στο κυτταρικό τους τοίχωμα, στις οποίες τα χρωμικά ιόντα μπορούν να προσδεθούν, και η ύπαρξη των θέσεων αυτών οφείλεται στην ειδική επιφάνεια, την αναλογία τους κατά όγκο και την παρουσία ηλεκτραρνητικού φορτίου στο κυτταρικό τους τοίχωμα.

Ζωντανοί και νεκροί μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοροφητικά για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από: την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού ( $\text{mg contaminant/g-biosorbent}$ ), την διαθεσιμότητα του υλικού, την ειδική επιφάνεια του, το κόστος του, ευκολία αναγέννησης του και τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας. Τα πλεονεκτήματα της βιοπροσρόφησης είναι η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας, η απομάκρυνση των μετάλλων από το απόβλητο ανεξαρτήτως της τοξικότητας, οι καλές αποδόσεις του συστήματος, το χαμηλό κόστος, η μικρή χρονική διάρκεια της διαδικασίας (~90 min), και η μη παραγωγή δευτερευόντων προϊόντων, που ίσως είναι τοξικά. Επιπλέον, η χρήση νεκρών κυττάρων προσφέρει και άλλα πλεονεκτήματα, καθώς αποφεύγονται περιορισμοί τοξικότητας των μικροοργανισμών, δεν υπάρχει απαίτηση για θρεπτικά συστατικά, το ροφημένο μέταλλο μπορεί να απελευθερωθεί εύκολα και η βιομάζα να χρησιμοποιηθεί εκ νέου και τέλος η ρόφηση σε νεκρή βιομάζα μπορεί να προσομοιωθεί με συμβατικά μοντέλα προσρόφησης.

Στη φύση υπάρχουν πολλά βιοπροσοροφικά υλικά όπως: χαμηλού κόστους βιομηχανικά απόβλητα, φυσικά διαθέσιμοι μικροοργανισμοί ή ακόμα και ταχύτατα αναπτυσσόμενοι οργανισμοί. Στην ερευνητική δουλειά των R.Sanghi et al. (2009) μελετήθηκε ο νεκρός πληθυσμός του μύκητα *Coriolus versicolor* ως βιοροφητικό μέσο. Στο μύκητα αυτό προσδιορίστηκαν λειτουργικές βιοροφητικές ομάδες, όπως αμινομάδες, καρβοξυλομάδες και φωσφορικές ομάδες. Από τη μελέτη επίδρασης ποικίλων παραμέτρων στην βιορόφηση προέκυψε πως την πιο καθοριστική παράμετρο αποτελεί το pH, καθώς επηρεάζει τις επιφανειακές ιδιότητες της



βιομάζας. Η βιοροφητική ικανότητα της βιομάζας μειώνεται με αύξηση του pH και φθάνει σε ελάχιστο για pH=6. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά pH τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα είναι θετικά φορτισμένα με αποτέλεσμα να αυξάνει η βιορόφηση των αρνητικά φορτισμένων χρωμικών ιόντων. Αύξηση του pH καθιστά ουδέτερη την επιφάνεια και περιορίζει τις βιοροφητικές της ικανότητες. (66) Σε μεγάλο βαθμό για τις βιοροφητικές του ιδιότητες έχει μελετηθεί και ο μύκητας *Saccharomyces cerevisiae*. (67) Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 3.3.

Βιοροφητικό είδος	$q_{max}$ (mg Cr(VI)/L)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	3
<i>Zooglea ramigera</i>	3
<i>Rhizopus arrhizus</i>	8,8
<i>Chlorella vulgaris</i>	3,5
<i>Bacillus licheniformis</i>	62
<i>Bacillus laterosporus</i>	72,6

Πίνακας 3.3: Βιοροφητική ικανότητα μικροβιακών στελεχών (68)

### 3.2.3. Βιοσυσσώρευση

Η βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων αποτελείται από δύο φάσεις. Ξεκινά με μία γρήγορη φάση, που περιλαμβάνει φυσική προσρόφηση ή ανταλλαγή ιόντων στην κυτταρική επιφάνεια και ακολουθεί μία αργή δεύτερη φάση, που περιλαμβάνει ενεργή και μεταβολικά εξαρτώμενη μεταφορά του μετάλλου μέσα στα μικροβιακά κύτταρα. Κατά τη βιοσυσσώρευση πραγματοποιούνται τόσο επιφανειακές αντιδράσεις για την πρόσδεση του μετάλλου, όσο και εσω- ή εξω-κυτταρική κατακρήμνιση και εσω- ή εξω-κυτταρικές αντιδράσεις συμπλοκοποίησης. Η βιοσυσσώρευση, συνεπώς, συνοδεύεται από ποικιλία μηχανισμών ικανών να τροποποιήσουν γενετικά τα κύτταρα και να επιφέρουν αλλαγές στα μορφολογικά και φυσιολογικά τους χαρακτηριστικά. (69)

Σε έρευνα τους, οι T.Srinath et al. (2001), ταυτοποίησαν δύο βακτηριακά στελέχη, τα *Bacillus circulans* και *Bacillus megaterium*, με ικανότητα βιοσυσσώρευσης 34,5 και 32 mg Cr(VI)/g ξηρού βάρους αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα βακτήρια κατόρθωσαν να απομακρύνουν Cr(VI) από υδατικά απόβλητα αρχικής συγκέντρωσης 50 mg Cr(VI)/L σε 24 h.(69)

Σε έρευνα των B.Preetha, T.Viruthagiri (2006), μελετήθηκε το βακτήριο *Rhizopus arrhizus*, ως προς την ικανότητα να βιοσυσσωρεύει Cr(VI). Καταγράφηκε μέγιστη ικανότητα 93,84% κατακράτησης από απόβλητο συγκέντρωσης 25 mg Cr(VI)/L. Ωστόσο, όταν η αρχική συγκέντρωση μεταβλήθηκε στα 100 mg Cr(VI)/L το

ποσοστό βιοσυσσώρευσης Cr(VI) άγγιξε μόλις το 35%. Ακόμη, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, οδήγησε σε αύξηση της λανθάνουσας περιόδου, κατά την οποία ο βακτηριακός πληθυσμός προσαρμόζει τη βιοχημεία του στο νέο περιβάλλον. Συνολικά, από τη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε πως όσο η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνει μέσα στο κύτταρο, ο ρυθμός ανάπτυξης του μειώνεται και συνεπώς η ελεύθερη επιφάνεια που διατίθεται προς πρόσληψη-ρόφηση του χρωμίου περιορίζεται, περιορίζοντας τελικά την απομάκρυνση χρωμίου μέσω βιοσυσσώρευσης. Αντίθετα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), ο λόγος της ελεύθερης επιφάνειας προς τα συνολικά μεταλλικά ιόντα είναι υψηλός και η δυνατότητα απομάκρυνσης μέσω βιοσυσσώρευσης μεγάλη. (70)

### **3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες**

Η έρευνα για την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των μετάλλων από τη μικροβιακή βιομάζα είναι ουσιαστική για τη βιομηχανική εφαρμογή, αφού δίνει πληροφορίες, που είναι απαραίτητες για το σχεδιασμό του εξοπλισμού. Οι ακόλουθοι παράγοντες έχουν επιπτώσεις στις βιολογικές διαδικασίες:

- Η θερμοκρασία. Ο ρυθμός ανάπτυξης και δράσης των μικροοργανισμών, επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω των 5-10°C) οι μικροοργανισμοί αδρανοποιούνται (χωρίς όμως να καταστρέφονται), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 60° C) οι μικροοργανισμοί καταστρέφονται. Η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται σε εύρος 20-35°C, που συμπίπτει με τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης μικροοργανισμών.
- Το pH είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες καθώς επηρεάζει τη χημεία των διαλυμάτων των μετάλλων, τη δραστικότητα των λειτουργικών ομάδων στη βιομάζα και την ανταγωνιστικότητα των μεταλλικών ιόντων. Οι βέλτιστες τιμές του pH για τη δράση των μικροοργανισμών είναι 5.5-8.5 (ουδέτερο pH).
- Η συγκέντρωση της βιομάζας στο διάλυμα.
- Η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων (71).

## ΜΕΡΟΣ 2<sup>ο</sup>:ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ

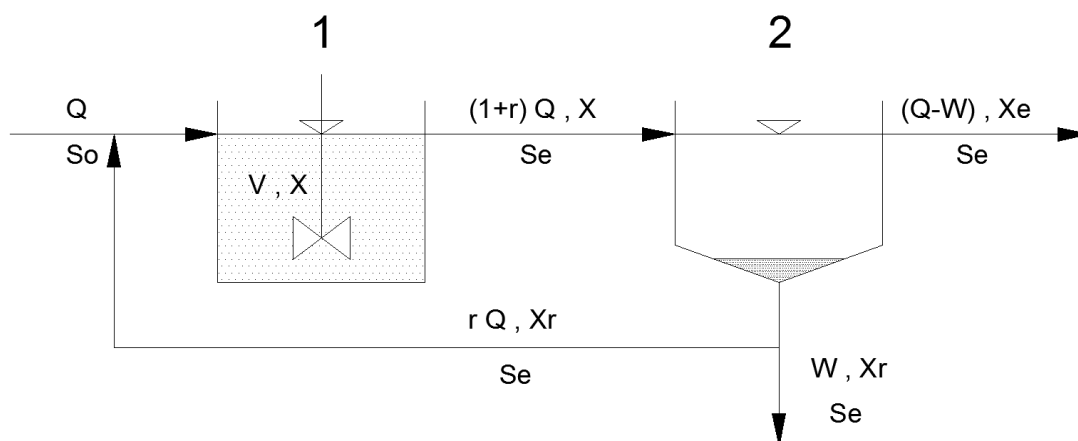
### 3.4 Εισαγωγή

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος είναι σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Από την πρώτη εφαρμογή της μεθόδου σε μονάδα συνεχούς ροής (1913) μέχρι σήμερα, ένας σημαντικός αριθμός παραλλαγών της έχει αναπτυχθεί, προσδίδοντας ιδιαίτερη ευελιξία στη χρήση της.

Πρωταρχικοί στόχοι ενός συστήματος ενεργού ιλύος ήταν η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών από τα λύματα και η μείωση της παθογένειας τους. Η σημερινή τάση για συνεπεξεργασία των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα τη συχνή παρουσία βαρέων μετάλλων σε μονάδες ενεργού ιλύος. Ιδιαίτερη προσπάθεια γίνεται τα τελευταία χρόνια για να κατανοηθούν οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στη δέσμευσή τους καθώς και στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητά τους.

### 3.5 Περιγραφή διεργασίας

Στην απλούστερη μορφή του, ένα σύστημα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής αποτελείται από δύο δεξαμενές σε σειρά, μια δεξαμενή που περιέχει τους μικροοργανισμούς, όπου εισέρχονται τα λύματα από την πρωτοβάθμια καθίζηση και ονομάζεται δεξαμενή αερισμού (ΔΑ) και απο μια δεύτερη δεξαμενή που ονομάζεται δεξαμενή καθίζησης, όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας της ενεργού ιλύος (Gray, 1990)

Η λάσπη που βρίσκεται σε αιώρηση στη δεξαμενή αερισμού λέγεται ενεργός ιλύ. Αυτή διαχωρίζεται από τα επεξεργασμένα νερά στην δεξαμενή καθίζησης. Για να διατηρηθεί η αναλογία τροφής προς τους μικροοργανισμούς (λόγος F/M), μια ποσότητα μικροοργανισμών απομακρύνεται καθημερινά από το σύστημα. Η ποσότητα αυτή καλείται περίσσεια. Αντίθετα, μια ποσότητα από την ιλύ που απομακρύνεται από την δεξαμενή καθίζησης, ανακυκλοφορεί και ανατροφοδοτεί την δεξαμενή αερισμού. Για να είναι επιτυχής ο σχεδιασμός της εγκατάστασης ενεργού ιλύος και να επιτευχθεί απομάκρυνση BOD μεγαλύτερη από 90%, απαιτείται λόγος F/M = 0.25, Kg BOD/Kg αιωρούμενων στερεών ημέρα (για χρόνο παραμονής στη δεξαμενή αερισμού 6 ημέρες). Εάν σε αυτό το σύστημα μεταβληθεί έστω και μία παράμετρος σχεδιασμού από την προκαθορισμένη της τιμή, τότε παρατηρείται σημαντική μείωση στην απομάκρυνση του BOD (72).

Οι μικροοργανισμοί, κυρίως βακτήρια, χρησιμοποιούν τις οργανικές ενώσεις των αποβλήτων ως θρεπτικά συστατικά, παράγουν νέα κύτταρα, διοξείδιο του άνθρακα και ενέργεια, την οποία χρησιμοποιούν για την κίνηση, τη συντήρηση και τον πολλαπλασιασμό τους. Οι μικροοργανισμοί αυτοί βρίσκονται στην ενεργό ιλύ με τη μορφή συσσωματωμάτων, που ονομάζονται βιοκροκίδες ή φλόκοι, και αποτελούν τους δραστικούς πυρήνες για την προσρόφηση, αφομοίωση και αποδόμηση των οργανικών ουσιών, που περιέχονται στο λύμα (72), (73).

Μέτρο της ποιότητας της ενεργού ιλύος αποτελούν τα αιωρούμενα στερεά (MLSS) ή τα αιωρούμενα πτητικά στερεά (MLVSS). Ο έλεγχος της ποσότητας των στερεών αποτελεί βασική παράμετρο για την επίτευξη της επιθυμητής απόδοσης σε ένα σύστημα ενεργούς ιλύος. Σημαντική είναι επίσης η ικανοποίηση των τιμών μίας σειράς λειτουργικών παραμέτρων της μονάδας, οι σπουδαιότερες των οποίων είναι οι εξής (72):

- *Υδραυλικός χρόνος παραμονής των λυμάτων στη δεξαμενή αερισμού ( $\theta$ )*, λαμβάνει τιμές από 3.5-36 ώρες και εκφράζει τον μέσο χρόνο αερισμού των λυμάτων.
- *Χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών στο σύστημα ( $\theta_c$ )*, λαμβάνει τιμές από 3-40 ημέρες και εκφράζει την ηλικία των μικροοργανισμών στο σύστημα. Μικρές ηλικίες ιλύος υποδεικνύουν υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών, ενώ υψηλές ηλικίες ιλύος υποδεικνύουν την επικράτηση αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών.
- *Φορτίο ιλύος (F/M)*, λαμβάνει τιμές από 0.05-1.0 Kg BOD5 ανά Kg βιομάζας ανά ημέρα και εκφράζει το λόγο τροφής προς μικροοργανισμούς στη δεξαμενή αερισμού.
- *Ογκομετρική φόρτιση (qo)*, λαμβάνει τιμές από 0.4-1.5 Kg BOD5 m<sup>-3</sup> ημέρα<sup>-1</sup> και εκφράζει το ποσό οργανικής ύλης που εφαρμόζεται ανά ημέρα στη δεξαμενή αερισμού.

- *Υδραυλικό φορτίο δεξαμενής καθίζησης (Gυδρ.φορτ.)*, λαμβάνει τιμές από 12-41 m<sup>3</sup> ανά ημέρα και εκφράζει τον όγκο λυμάτων που εφαρμόζονται ανά ημέρα στη δεξαμενή καθίζησης.
- *Φορτίο στερεών δεξαμενής καθίζησης (Gφορτ. στερ.)*, λαμβάνει τιμές από 100-150 Kg/m<sup>2</sup>·d και εκφράζει τα κιλά στερεών που εφαρμόζονται ανά ημέρα στη δεξαμενή καθίζησης.

Για να εξασφαλιστεί η επιθυμητή συγκέντρωση στερεών στο μικτό υγρό της ΔΑ γίνεται ανακυκλοφορία μέρους της ενεργού ιλύος από την δεξαμενή καθίζησης. Ο ρυθμός ανακυκλοφορίας καθορίζεται από το λόγο του διαθέσιμου υποστρώματος προς την ποσότητα των μικροοργανισμών (λόγος F/M). Παράλληλα, μια ποσότητα μικροοργανισμών απομακρύνεται καθημερινά από το σύστημα (περίσσεια ιλύος). Η ποσότητα αυτή ισούται με την ημερήσια παραγωγή νέας βιομάζας (κυτταρικού ιστού) (72).

### **3.6 Μικροβιολογία ενεργού ιλύος**

Οι μονάδες ενεργού ιλύος μπορεί να θεωρηθούν τεχνητά οικοσυστήματα στα οποία οι διάφορες ομάδες μικροοργανισμών αποτελούν το τροφικό πλέγμα (74). Όπως σε όλα τα βιολογικά συστήματα οι διάφορες ομάδες των μικροοργανισμών στη δεξαμενή αερισμού μιας μονάδας ενεργού ιλύος, αναπτύσσουν μεταξύ τους ποικίλες σχέσεις, μεταξύ των οποίων οι κυριότερες είναι ο ανταγωνισμός, η σχέση λείας – θηρευτή και οι σχέσεις συμβίωσης (75).

Μεταξύ των διαφόρων ομάδων μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος, τα βακτήρια κατέχουν το σημαντικότερο ρόλο στη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, καθώς εκτελούν τη βιοαποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Τα βακτήρια της ενεργού ιλύος είναι στελέχη που υπάρχουν συνήθως στο έδαφος, ενώ πολύ λιγότερα είναι εντερικής προέλευσης (76).

Τα βακτήρια είναι στην πλειονότητά τους ετερότροφα, με εξαίρεση τα νιτροποιητικά βακτήρια, που συμμετέχουν στη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου και είναι αυτότροφα, επειδή ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν τον άνθρακα που προέρχεται από τις οργανικές ενώσεις. Στην ενεργό ιλύ υπάρχουν και άλλα εξειδικευμένα στελέχη βακτηρίων, όπως τα θειοβακτήρια και τα σιδηροβακτήρια, που παρατηρούνται σε μικρούς συνήθως αριθμούς (77),(78). Ο φυσικός εμπλουτισμός της ενεργού ιλύος με εξειδικευμένα βακτηριακά στελέχη ανθεκτικά σε χρώμιο που είναι ικανά να ανάγουν το χρώμιο αποτελεί ενδεχόμενη πιθανή λύση για απορρύπανση λυμάτων επιβαρημένων με χρώμιο.

### **3.7 Παρουσία βαρέων μετάλλων σε μονάδες ενεργού ιλύος**

Η ανίχνευση τοξικών ουσιών στα υγρά απόβλητα έχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για δύο λόγους: πρώτον, γιατί οι συγκεκριμένες ουσίες μπορούν να δρουν αναχαιτιστικά στους μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος και δεύτερον, γιατί τα επεξεργασμένα απόβλητα καταλήγουν συνήθως σε υδάτινους αποδέκτες και η επεξεργασμένη ιλύς συχνά διατίθεται για γεωργική χρήση. Οι τοξικές ουσίες που ανιχνεύονται συνήθως σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ανήκουν σε δύο κύριες κατηγορίες, τις συνθετικές οργανικές ενώσεις και τα βαρέα μέταλλα.

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται στοιχεία με ειδικό βάρος ίσο ή μεγαλύτερο των 5 g/cm<sup>3</sup>, δηλαδή στοιχεία των σειρών μετάπτωσης και των ομάδων IIA, IIIB, IVB, VB και VIB του περιοδικού πίνακα. Σε εργασίες που αφορούν στο περιβάλλον, συχνά στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται επίσης ελαφρύτερα στοιχεία (Al, Be) και μεταλλοειδή (As, Se, Sb) (79).

Ένα μέρος των βαρέων μετάλλων που ανιχνεύεται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων προέρχεται από το νερό ύδρευσης της περιοχής και από τη διάβρωση των δικτύων αποχέτευσης (80),(81). Σημαντική είναι επίσης, η συνεισφορά των οικιακών λυμάτων που επιβαρύνονται με βαρέα μέταλλα μέσω των ανθρώπινων εκκρίσεων και της χρήσης απορρυπαντικών και ειδών κοσμητολογίας, καθώς και των διαφόρων εμπορικών δραστηριοτήτων που πραγματοποιούνται εντός των ορίων των οικισμών. Τέλος, σε περιπτώσεις γειτνίασης του οικισμού με βιομηχανικές περιοχές είναι συνηθισμένη η συνεπεξεργασία των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Στον Πίνακα 3.4 δίνονται στοιχεία για την παρουσία βαρέων μετάλλων στα απόβλητα διαφόρων βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Ni	Sn
Παραγωγή ενέργειας			×							
Μεταλλουργία	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Επιμετάλλωση		×	×	×				×	×	
Υαλουργία, κεραμοποιία	×		×							
Παραγωγή πετροχημικών	×	×	×		×	×		×		×
Παραγωγή ανорг. χημικών	×	×	×		×	×		×		×
Παραγωγή λιπασμάτων	×	×	×	×	×	×			×	
Διυλιστήρια	×	×	×	×	×	×			×	
Χαρτοβιομηχανία			×	×		×		×	×	
Βυρσοδεψεία			×							
Υφαντουργεία			×							
Ηλεκτρονική				×				×		×

Πίνακας 3.4: Ύπαρξη βαρέων μετάλλων σε απόβλητα βιομηχανικών δραστηριοτήτων

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων σε μονάδες ενεργού ιλύος θέτει δύο σημαντικά ερωτήματα. Το πρώτο αφορά στην τοξικότητα των συγκεκριμένων μετάλλων στους μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος και στο κατά πόσον η παρουσία τους επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας. Το δεύτερο σχετίζεται με τη συμπεριφορά των μετάλλων κατά τη διεργασία και με το αν είναι εφικτή η μείωση της βιοδιαθεσιμότητας τους, ώστε να μην αποτελούν δυνητικό παράγοντα ρύπανσης κατά τη διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων.

### **3.8 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων**

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν ένα μικροβιακό σύστημα δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα κατανοητός (82). Τα τοξικά μέταλλα καταλαμβάνουν τη θέση των απαραίτητων μεταλλικών ιόντων στις θέσεις διασύνδεσης, αλλάζουν τη δομή των νουκλεϊκών οξέων και των πρωτεϊνών, παρεμποδίζουν την οξειδωτική φωσφορυλίωση και την οσμωτική ισορροπία. Σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ξεπερνούν τις τιμές που είναι απαραίτητες για τις ενζυμικές αντιδράσεις, αντίδραση των μετάλλων με τα ένζυμα είναι πιθανό να προκαλέσει αδρανοποίηση των ενζύμων (83).

Οι μικροοργανισμοί προσαρμόζονται στην παρουσία βαρέων μετάλλων αναπτύσσοντας μία ποικιλία μηχανισμών αντίστασης. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η μείωση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης (μέσω αλλαγών στο κυτταρικό τοίχωμα ή παραγωγή εξωκυτταρικών πολυμερών), η ενεργή μεταφορά μετάλλων έξω από τους μικροοργανισμούς, η εσωκυτταρική δέσμευση των μετάλλων (μέσα στο κυτόπλασμα με σκοπό την αποφυγή έκθεσης βασικών κυτταρικών συστατικών), η εξωκυτταρική δέσμευση (με παραγωγή συμπλόκων), η ενζυματική μείωση των μετάλλων σε λιγότερο τοξική μορφή και η μείωση της ευαισθησίας διάφορων κυτταρικών συστατικών (δημιουργία κυτταρικών συστατικών ανθεκτικών στην παρουσία μετάλλων, χρήση εναλλακτικών μεταβολικών οδών) (84).

Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί σχετικά με την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ συχνά έρχονται σε αντίθεση μεταξύ τους. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι οι διαφορετικές πειραματικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της τοξικότητας των μετάλλων συχνά αναφέρονται σε διαφορετικές μεταβολικές λειτουργίες των μικροοργανισμών. Επιπλέον, η τοξική δράση των μετάλλων επηρεάζεται από μια σειρά φυσικοχημικών και λειτουργικών παραμέτρων, οι οποίοι είναι οι εξής:

- Διαθέσιμη Συγκέντρωση Μετάλλου
- Χημική Μορφή Μετάλλου
- Παρουσία Άλλων Βαρέων Μετάλλων
- Εγκλιματισμός Μικροοργανισμών
- Είδος Μικροοργανισμών
- Ηλικία Ιλύος

### **3.9 Κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ**

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ έχει μελετηθεί σε ένα μεγάλο αριθμό εργασιών (85). Τα αποτελέσματα όμως που αναφέρονται στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων διαφοροποιούνται τόσο μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, όσο και για το ίδιο μέταλλο. Η ποσοστιαία απομάκρυνση φαίνεται ότι επηρεάζεται από τη φάση που βρίσκεται το μέταλλο στα εισερχόμενα απόβλητα (διαλυτή, σωματιδιακή), από το είδος της εγκατάστασης και από μία σειρά φυσικοχημικών και βιολογικών παραμέτρων. (86) (87). Γενικά φαίνεται να ισχύει ότι μέταλλα όπως Cr(III), Cu(II), Cd(II), Fe, Pb(II) παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης που είναι ανάλογο της αρχικής τους συγκέντρωσης (87). Αντίθετα, μέταλλα όπως Ni(II), Zn(II) και As, παρουσιάζουν μικρή τάση απομάκρυνσης που μειώνεται με αύξηση της αρχικής τους συγκέντρωσης, υποδεικνύοντας ότι η ενεργός ιλύς παρουσιάζει περιορισμένη ικανότητα απομάκρυνσης των συγκεκριμένων μετάλλων (87),(88).

Περαιτέρω διερεύνηση της απομάκρυνσης των μετάλλων κατά τη διεργασία της ενεργού ιλύος έδειξε ότι αυτή συνήθως ακολουθεί δύο στάδια . Στο πρώτο στάδιο, που διαρκεί από μερικά λεπτά έως μία ώρα, μεγάλη ποσότητα των μετάλλων προσροφάται γρήγορα στις βιοκροκίδες, διαδικασία που είναι παθητική και αναστρέψιμη. Στο δεύτερο στάδιο, που διαρκεί από μερικές ώρες ως μέρες, η απομάκρυνση γίνεται με πολύ πιο αργό ρυθμό και πιθανότατα οφείλεται στην πρόσληψη των μετάλλων ενδοκυτταρικά.

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί η επίδραση της βιωσιμότητας των μικροοργανισμών στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων καδμίου (Cd), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) έδειξαν ότι, η πρόσληψη των μετάλλων δεν είναι βιολογικό φαινόμενο αλλά φυσικοχημικό, που επηρεάζεται από τις επιφανειακές ιδιότητες των βιοκροκίδων (89). Άλλοι ερευνητές συγκρίνοντας την απομάκρυνση των μετάλλων με χρήση ζώσας και νεκρής βιομάζας υποστήριξαν ότι, το δεύτερο στάδιο της απομάκρυνσης των μετάλλων δεν είναι εφικτό σε περίπτωση χρήσης νεκρής βιομάζας (90).

Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι η κατακρήμνιση τους, όπου το



κατακρήμνισμα είτε καθιζάνει ανεξάρτητα είτε εγκλωβίζεται στη βιοκροκίδα, η προσρόφησή τους στα εξωκυτταρικά πολυμερή, η πρόσληψή τους από τα κύτταρα και η μετατροπή τους σε πτητικές μορφές.

### **3.10 Βιβλιογραφική ανασκόπηση/Ερευνητικά αποτελέσματα επι της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από μονάδες ενεργού ιλύος**

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα και συμπεράσματα που έχουν προκύψει από την εργαστηριακή λειτουργία συστημάτων- αντιδραστήρων ενεργού ιλύος. Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε καλύτερα τη βιολογική αναγωγή αποφασίστηκε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων να γίνει με βάση τους παράγοντες που φαίνεται να την επηρεάζουν, όπως:

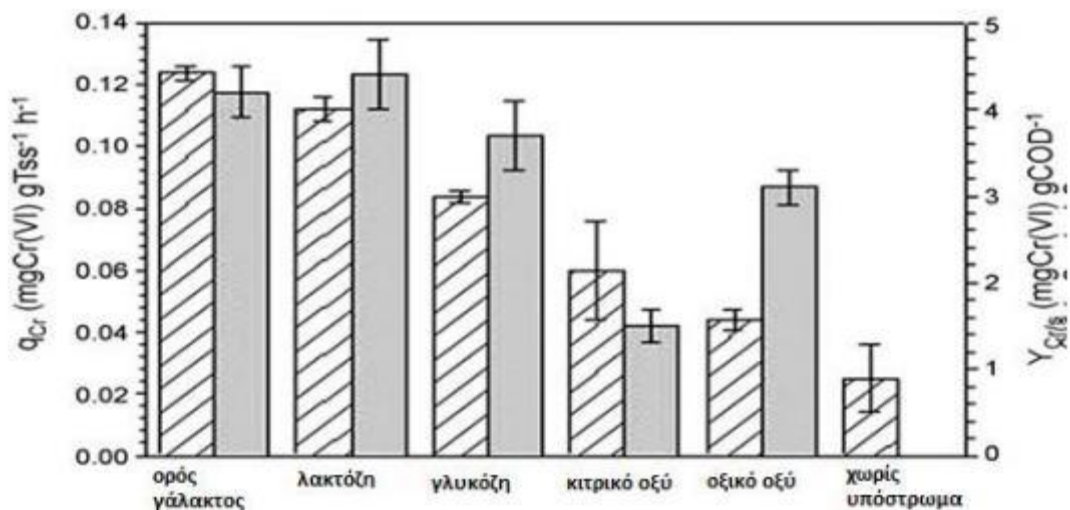
- Υπόστρωμα
- Διαλυμένο οξυγόνο (DO)
- Θερμοκρασία (T)
- pH
- Συγκέντρωση Ενεργού Ιλύος (MLSS)
- Αρχική συγκέντρωση  $Cr^{+6}$

#### **3.10.1 Επίδραση Υποστρώματος**

Η δυνατότητα επιλογής υποστρώματος μπορεί να παίξει καθοριστικό παράγοντα στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Η παρουσία υποστρώματος εκτός από πηγή άνθρακα μπορεί να αποτελέσει και τον δότη ηλεκτρονίων για την αναγωγή του χρωμίου.

Οι Orozco et al. (2009) πραγματοποίησαν μελέτη στην οποία ανέλυσαν το πώς επηρεάζεται η ικανότητα αναγωγής του Cr (VI) της ενεργού ιλύος από πηγές αζώτου και άνθρακα. Η βιομάζα συλλέχθηκε και αναπτύχθηκε σε ένα συνθετικό μέσο ενώ χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά υποστρώματα (πηγές άνθρακα) ως δότες ηλεκτρονίων, οι οποίοι ήταν ορός γάλακτος (cheese whey), λακτόζη, γλυκόζη, κιτρικό οξύ και οξικό οξύ. Στόχος ήταν να ελεγχτεί πια από τα πέντε υποστρώματα μπορεί να απομακρύνει καλύτερα τα 25 mg/l  $Cr^{+6}$  από αερόβια ενεργό ιλύ.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (διάγραμμα 3.1) παρουσιάζεται η επίδραση του οργανικού υποστρώματος τόσο στην ποσότητα του Cr(VI) που απομακρύνεται ανά μονάδα καταναλωθέντος οργανικού υποστρώματος ( $Y_{Cr/S}$ , mgCr(VI) gCOD<sup>-1</sup>) όσο και στο ειδικό ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI) ( $q_{Cr}$ , mgCr(VI) gTSS<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).



Διάγραμμα 3.1: Επίδραση του υποστρώματος στο ειδικό ρυθμό Cr(VI)  $q_{Cr}$  (διαγραμμισμένοι ράβδοι) και στο ποσοστό απομάκρυνσης ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος  $Y_{Cr/S}$  (πλήρεις ράβδοι).

Από τα αποτελέσματα, προκύπτει ότι την υψηλότερη ειδική ταχύτητα αναγωγής ( $q_{Cr}$ ), την έχει ο ορός γάλακτος (cheese whey) ενώ ακολουθεί με πολύ μικρή διαφορά η λακτόζη και στη συνέχεια η γλυκόζη το κιτρικό οξύ ενώ τελευταίο έρχεται το οξικό οξύ. Επομένως τη μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου την είχαμε στις περιπτώσεις ζυμώσιμων υποστρωμάτων, όπως ορός γάλακτος, λακτόζη και γλυκόζη.

Όσον αφορά τη ποσότητα Cr(VI) που ανάγεται ανά μονάδα καταναλισκόμενου οργανικού υποστρώματος COD ( $Y_{Cr(VI)/S}$ ) είναι υψηλότερη στην περίπτωση της λακτόζης και του ορού γάλακτος, ενώ στην περίπτωση του κιτρικού οξέος μειώνεται αρκετά.

Ο ορός γάλακτος φαίνεται να υπερτερεί έναντι των άλλων πηγών άνθρακα που μελετήθηκαν επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την αναγωγή του χρωμίου.

Σύμφωνα με τους μελετητές, από το σύνολο των ηλεκτρονίων το 99,8% χρησιμοποιείται για τη σύνθεση βιομάζας και την παραγωγή ενέργειας, ανάγοντας το μοριακό οξυγόνο. Μόλις το 0,2% από κάθε οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του Cr (VI).

Από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια μελέτη, σχετικά με διαφορετικούς λόγους αρχικού αζώτου προς αρχικό άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη ταχύτητα απομάκρυνσης χρωμίου εμφανίζεται όταν δεν υπάρχει περιορισμός σε πηγές άνθρακα ή αζώτου.

Πειράματα με υπόστρωμα γλυκόζης σε αερόβια ( $DO= 8\text{mg/l}$ ) και αναερόβια ( $DO= 0\text{mg/l}$ ) ενεργό ιλύ πραγματοποιήσαν και οι Chen et al., (2005). Ελέχθησαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης 281.3mg/l, 562.5 mg/l,

1125.0 mg/l. Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν χαρακτηρίζονται μικρής διάρκειας λειτουργίας ενώ η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με MLSS = 9600 mg/l και του εξασθενούς χρωμίου που προστίθετο ισούταν με Cr(VI) = 9,81mg/l. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η απομάκρυνση του χρωμίου κάτω από αερόβιες/αναερόβιες συνθήκες και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης.

Glucose concentration (mg/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removal efficiency (%)		
				Cr(VI)	TCr
281.3	1	0	Average	14.11	9.15
			STDEV <sup>a</sup>	0.74	0.61
	24	8	Average	8.13	4.20
			STDEV	0.67	0.55
		0	Average	74.23	70.12
			STDEV	0.56	0.67
8	Average	67.76	61.49		
	STDEV	0.78	0.74		
562.5	1	0	Average	10.33	6.18
			STDEV	0.59	0.86
	24	8	Average	3.75	1.46
			STDEV	0.31	0.11
		0	Average	60.45	55.27
			STDEV	0.85	0.91
8	Average	53.39	48.65		
	STDEV	0.79	0.48		
1125.0	1	0	Average	7.87	4.04
			STDEV	0.31	0.26
	24	8	Average	1.79	0.75
			STDEV	0.16	0.08
		0	Average	49.48	43.34
			STDEV	0.73	0.22
8	Average	42.07	37.56		
	STDEV	0.54	0.17		

<sup>a</sup> Abbreviation STDEV: standard deviation.

Πίνακας 3.5: Επίδραση συγκέντρωσης γλυκόζης στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης του χρωμίου (Πηγή: Y. Chen et al., 2005a).

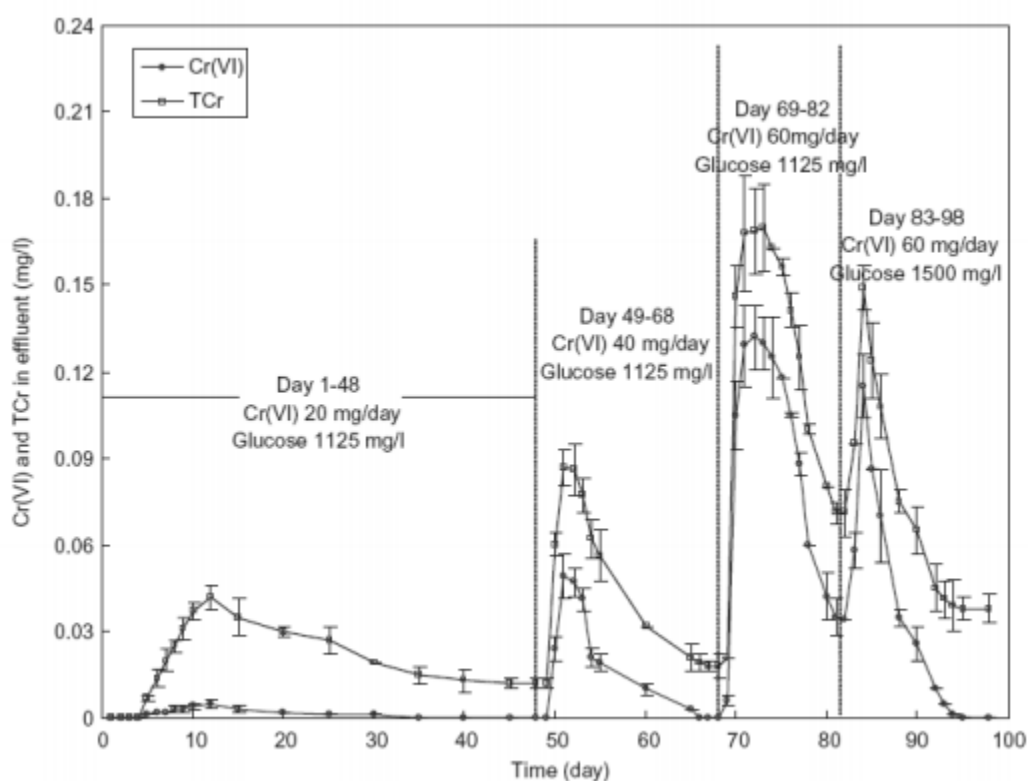
Όπως διαπιστώνεται και από τον παραπάνω πίνακα τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο σύστημα επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση του χρωμίου, αλλά η απόδοση της απομάκρυνσης του χρωμίου αυξήθηκε με τον χρόνο. Τη μεγαλύτερη επίδραση λόγω των υψηλότερων δόσεων φαίνεται να παρουσιάζει το αερόβιο σύστημα από την πρώτη κιόλας ώρα εφαρμογής.

Ωστόσο, η μέση απόδοση της απομάκρυνσης χρωμίου σε αναερόβιες συνθήκες ήταν ακόμα υψηλότερη από την αερόβια σε οποιαδήποτε συγκέντρωση γλυκόζης. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι όταν τα αποθέματα γλυκόζης είναι υψηλά, πιθανώς, η μη-εγκλιματισμένη βιομάζα ιλύος προτιμά να χρησιμοποιεί γλυκόζη στις μεταβολικές της δραστηριότητες από το να ανάγει το Cr(VI). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου να είναι μεγαλύτερη όταν η

συγκέντρωση της γλυκόζης είναι μικρότερη. Βέβαια οι ερευνητές αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι, η συγκέντρωση της γλυκόζης δεν πρέπει να περιοριστεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Chen et al., 2005).

Οι Chen et al. σε μια άλλη έρευνα που πραγματοποίησαν, μελέτησαν την απομάκρυνση χρωμίου (VI) σε συνεχές αναερόβιο-αερόβιο σύστημα ενεργού ιλύος με βασικό παράγοντα την συγκέντρωση του υποστρώματος γλυκόζης. Στο συνεχές μακροπρόθεσμο σύστημα (λειτουργήσε 100 days), η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με MLSS = 3500 mg/l, το COD ισούταν με 1125 mg/l και το εξασθενούς χρωμίου κυμαινόταν από 20-60 mg/l.

Στο γράφημα (Γράφημα 3.2) που ακολουθεί παρουσιάζεται η συγκέντρωση τόσο του ολικού όσο και του εξασθενούς χρωμίου καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συνεχούς συστήματος. Από το γράφημα διαπιστώνεται καθαρά ότι την τελευταία περίοδο λειτουργίας (συγκεκριμένα μετά την 83η ημέρα) λειτουργίας χωρίς να αυξηθεί επιπλέον η συγκέντρωση του  $Cr^{+6}$  στην είσοδο (60 mg/d) παρατηρήθηκε μια αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην είσοδο (από 1125 mg/l στα 1500 mg/l). Το γεγονός αυτό οδήγησε στην αύξηση των τιμών τόσο του εξασθενούς όσο και του ολικού χρωμίου στην έξοδο. Παρόλα αυτά, μετά από δύο μέρες παρατηρείται μια σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων, έως ότου προς το τέλος της λειτουργίας (μετά την 95<sup>η</sup> ημέρα) οι τιμές σταθεροποιούνται.



Διάγραμμα 3.2 : Επίδραση της αύξησης του  $Cr^{+6}$  στις συγκεντρώσεις του χρωμίου στην εκροή του συστήματος.

Όπως διαπιστώθηκε από το συνεχές αναερόβιο-αερόβιο πείραμα αλλά και από το προηγούμενο πείραμα που πραγματοποίησαν οι Chen et al., η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης μειώνει την απομάκρυνση του χρωμίου. Παρόλα αυτά, λόγω της εγκλιματισμένης βιομάζας που διαθέτει ο συνεχής αντιδραστήρας παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του χρωμίου επανέρχονται στα προηγούμενα επίπεδα κάτι που δε συμβαίνει με τα ασυνεχή συστήματα. Τελικά, σύμφωνα με τους ερευνητές η αύξηση της γλυκόζης επέφερε τελικά αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης του χρωμίου.

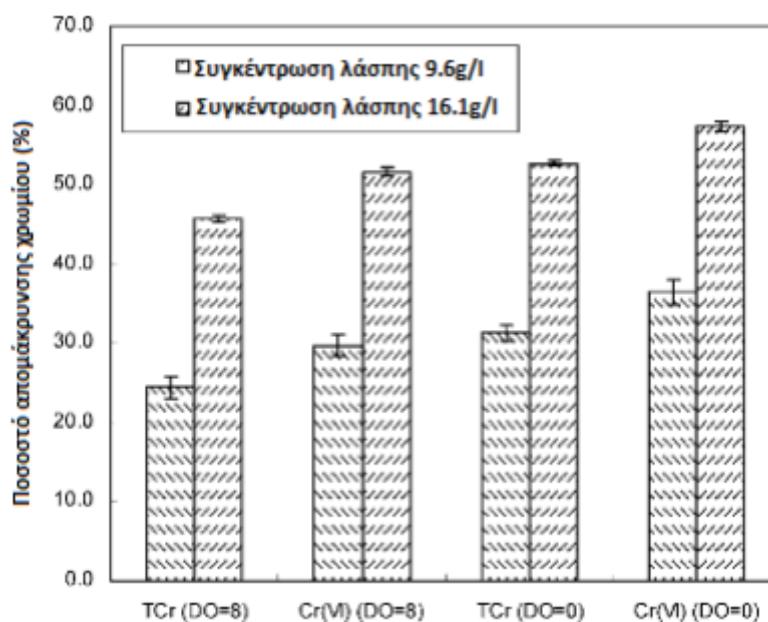
Τέλος, μια πιο πρόσφατη μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Tekerliorouli et al. (2010), σε batch αντιδραστήρες με βιομηχανική ιλύ μονάδος επιμεταλλώσεων. Σκοπός της ήταν να εξετάσει την αναγωγή του Cr+6 χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα (δύο πηγές άνθρακα) το οξεικό νάτριο και ζάχαρη (δισακχαρίτη γλυκόζης). Συμφώνα με τα αποτελέσματα η γλυκόζη έχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης Cr+6 απ' ότι το οξικό άλας. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η αλλαγή του υποστρώματος οδήγησε και σε αλλαγή της μικροβιακής κοινότητας που επικρατούσε, συγκεκριμένα από βακτήρια σε μύκητες. Αυτός ήταν και ο λόγος που το οξικό νάτριο δεν είχε τόσο καλές αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση.

### **3.10.2 Επίδραση συγκέντρωσης ενεργού ιλύος (MLSS)**

Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό (MLSS), αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών του αντιδραστήρα, ενώ η συγκέντρωσή τους επιδρά και στην αναγωγή του εξασθενούς.

Για να διαπιστωθεί τι είδους επίδραση έχουν τα στερεά στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι Shen and Wang (1994a), πραγματοποίησαν μελέτη σε καλλιέργεια στελέχους *E. coli* ATCC 33456. Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπίστωσαν ότι η αύξηση των στερεών ευνόησε την αναγωγή του Cr<sup>+6</sup>. Συγκεκριμένα μόνο όταν υπήρξε υψηλή συγκέντρωση στερεών παρατηρήθηκε πλήρης απομάκρυνση χρωμίου. Ωστόσο, ο ειδικός ρυθμός απομάκρυνση (με την αύξηση των MLSS) μειώθηκε.

Για να διαπιστωθεί τι είδος επίδρασης έχουν τα στερεά στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οι Chen et al., (2005), πραγματοποίησαν μελέτη εξετάζοντας δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων ιλύος (MLSS = 9,6 & 16,1 mg/l) κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (DO = 0 και 8 mg/l αντίστοιχα). Στα συστήματα γινόταν προσθήκη εξασθενούς χρωμίου αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) = 40,52mg/l. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας βελτίωσε την απόδοσης απομάκρυνσης χρωμίου.



Διάγραμμα 3.3: Επίδραση της συγκέντρωσης ενεργού υλός στην απομάκρυνση του Cr(VI)

Activated sludge MLSS (g/l)	Time (h)	DO (mg/l)	Chromium removed (mg/g, MLSS)	
			Cr(VI)	TCr
9.6	24	0	Average 1.54	1.32
			STDEV <sup>a</sup> 0.07	0.04
	8	Average 1.26	1.03	
		STDEV 0.06	0.06	
	48	0	Average 1.87	1.69
			STDEV 0.07	0.06
8	Average 1.60	1.27		
	STDEV 0.06	0.04		
16.1	24	0	Average 1.44	1.32
			STDEV 0.02	0.03
	8	Average 1.30	1.15	
		STDEV 0.01	0.01	
	48	0	Average 1.76	1.62
			STDEV 0.04	0.03
8	Average 1.67	1.51		
	STDEV 0.03	0.03		

<sup>a</sup> Abbreviation STDEV: standard deviation.

Πίνακας 3.6: Επίδραση συγκέντρωσης υλός στην ειδική απόδοση απομάκρυνσης χρωμίου (Πηγή: Chen et al., 2005a).

Οι ερευνητές θέλοντας να δώσουν μια πιθανή εξήγηση για την αύξηση της απομάκρυνσης του χρωμίου αυξανόμενων των στερεών, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι όταν έχουμε περισσότερα MLSS έχουμε και περισσότερες διαθέσιμες περιοχές προσρόφησης. Αφού το χρώμιο προσροφηθεί πάνω στα στερεά μπορεί μετά να αναχθεί.

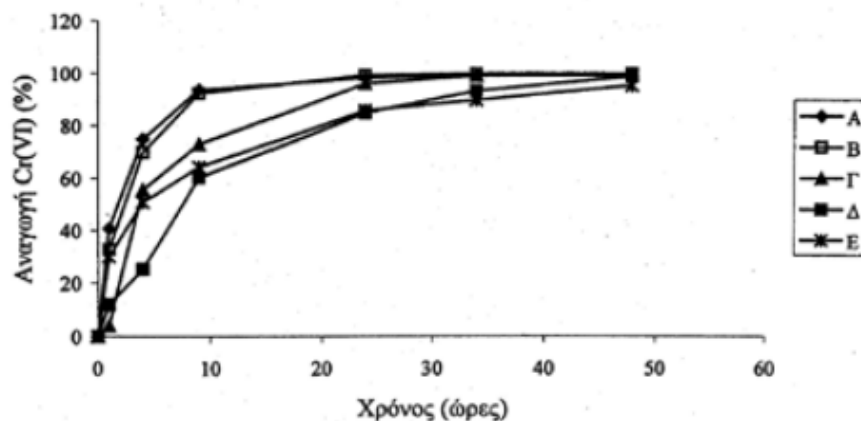
Ωστόσο, παρατηρώντας τον πίνακα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η επίδραση της αύξησης των MLSS, στην ειδική απομάκρυνση χρωμίου, ανά μονάδα μικροοργανισμού, ήταν λιγότερο σημαντική σε συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου 8 mg/l. Οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι για να βελτιωθεί η ειδική ταχύτητα αναγωγής θα πρέπει να αυξηθούν πάρα πολύ τα στερεά, γεγονός που κρίνεται οικονομικά ασύμφορο.

### **3.10.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI)**

Στη βιβλιογραφία έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για το πώς επηρεάζει η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου την αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών παρουσιάζονται παρακάτω.

**2000:** Οι Chirva and Wang πραγματοποίησαν μελέτη που διερευνούσε κατά πόσο η αρχική συγκέντρωση χρωμίου μπορεί να επηρεάσει την συνολική απομάκρυνση του χρωμίου. Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης προέκυψε ότι αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης  $\text{Cr}^{+6}$ , μέχρι τη τιμή των 20 mg/l, αυξήθηκε και η μέση απόδοση αναγωγής του  $\text{Cr}^{+6}$ .

**2002:** Οι Stasinakis et al διερεύνησαν τη δυνατότητα αναγωγής του Cr(VI) σε batch πειράματα με αερόβια μη εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί αντιδραστήρες στους οποίους επιλέχτηκε να προστεθεί διαδοχικά διαφορετική αρχική συγκέντρωση  $\text{Cr}^{+6}$ . Παρακάτω παρουσιάζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες: A= 0.5 mg/l, B= 1.0 mg/l, Γ= 3.0 mg/l, Δ= 5.0 mg/l, E= 10.0 mg/l. Στα συστήματα η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με MLSS= 4000mg/l ενώ η συγκέντρωση οργανικού υποστρώματος COD=1000 mg/l. Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοτικοποιημένα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του χρωμίου και για τους πέντε αντιδραστήρες.



Διάγραμμα 3.4: Η ποσοστιαία αναγωγή του Cr<sup>+6</sup> σε πείραμα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου.

Σύμφωνα με τους ερευνητές η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης επηρέασε το χρόνο που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση του χρωμίου. Καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης φαίνεται να παρουσιάζουν οι αντιδραστήρες A (0.5 mg/l) και B (1.0 mg/l) καθώς μετά τις πρώτες 9 ώρες λειτουργίας είχαν απομακρύνει το 90% της αρχικής συγκέντρωσης του Cr<sup>+6</sup>. Οι άλλοι τρεις αντιδραστήρες Γ (3.0 mg/l), Δ (5.0 mg/l) και E (10.0 mg/l), κατάφεραν να φτάσουν τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης μετά από 24, 34 και 48 ώρες λειτουργίας αντίστοιχα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων ρυθμών απομάκρυνσης του Cr<sup>+6</sup> μετά τις 9 πρώτες ώρες λειτουργίας των αντιδραστήρων.

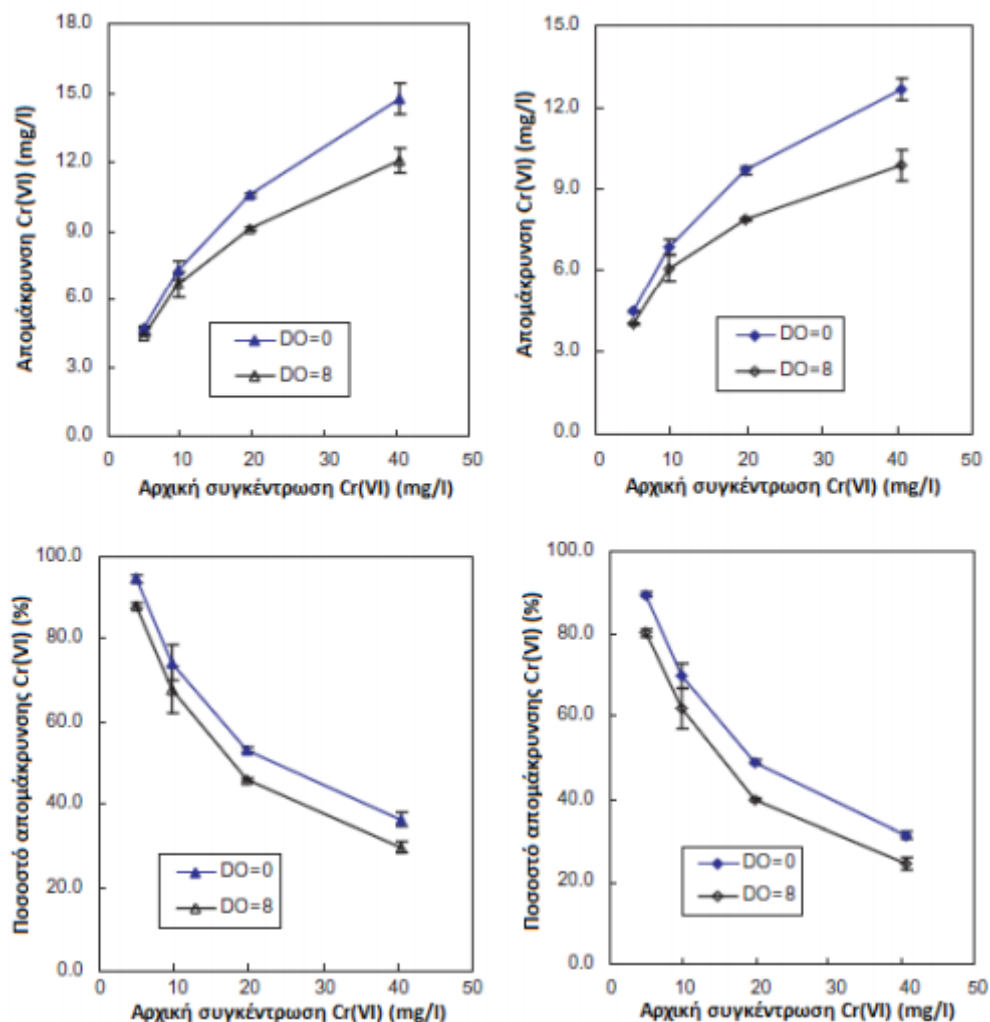
Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (mg/l)	Μέσος ρυθμός αναγωγής (mg/l·h)
0,5	0,052
1	0,103
3	0,24
5	0,33
10	0,71

Πίνακας 3.7: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr<sup>+6</sup> στο μέσο ρυθμό αναγωγής του Cr<sup>+6</sup>.



Σύμφωνα με τον πίνακα η μέση ταχύτητα αναγωγής του Cr+6 (μετά τις 9 πρώτες ώρες) αυξάνεται αυξανόμενη της συγκέντρωσης Cr+6 στην είσοδο του συστήματος.

**2005:** Οι Chen et al. (2005) πραγματοποίησαν batch πειράματα για τη μελέτη των περιβαλλοντικών στοιχείων που επηρεάζουν τη βιολογική απομάκρυνση του χρωμίου από συνθετικά λύματα. Σε αυτά τα πειράματα μελέτησαν και τη συσχέτιση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου με την αναγωγή του εξασθενούς. Οι διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr+6 με τις οποίες τροφοδοτούνταν τα πειράματα είναι: 5 mg/l, 9,81 mg/l, 19,80 mg/l, 40,52 mg/l. Τα πειράματα διεξήχθησαν κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες ενώ η συγκέντρωση της λύσης σε αυτά ισούταν με MLSS = 9600 mg/l. Οι ερευνητές τα αποτελέσματα της μελέτης τα παραθέτουν στο παρακάτω γραφήματα (γράφημα 2.10).



Διάγραμμα 3.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στην απομάκρυνση χρωμίου

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η απομάκρυνση του χρωμίου (σε mg/l) αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στην είσοδο. Αντίθετα όμως παρατηρήθηκε μείωση στην επί τοις εκατό απομάκρυνσης του ολικού και του εξασθενούς χρωμίου. Το γεγονός αυτό (σύμφωνα με του ερευνητές) μπορεί να οφείλεται στη τοξική δράση του Cr(VI) που σε υψηλές συγκεντρώσεις αναστέλλει τη βιολογική δραστηριότητα.

**2006:** Οι Quan et al., μελετώντας τη μείωση του Cr(VI) σε 3 στελέχη του γένους *Bacillus*, διαπίστωσαν ότι η επιπρόσθετη συγκέντρωση χρωμίου δεν επηρέαζε αρνητικά την ανάπτυξη της κοινότητας.

**2007:** Οι Caravelli et al, μελέτησαν την αναγωγική ικανότητα του *Sphaerotilus natans* (νηματοειδής μικροοργανισμός). Σύμφωνα με τους ερευνητές ο μικροοργανισμός χρησιμοποιώντας γλυκόζη ως πηγή άνθρακα κάτω από αερόβιες συνθήκες κατάφερε να απομακρύνει το εξασθενές χρώμιο σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου από 4,5 έως και 80 mg/l. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) και /ή την αρχική συγκέντρωση της βιομάζας, αυξήθηκαν και τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cr(VI).

**2009:** Οι Orozcoa et al. πραγματοποίησαν πειράματα με αερόβια ενεργό ιλύ ελέγχοντας διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου: 25 mg/l, 50 mg/l και 100 mg/l. Η συγκέντρωση ιλύος διατηρήθηκε στα MLSS= 700±50 mg/l, ενώ η συγκέντρωση του COD ισούταν με 5000 mg/l από τα οποία τα 1500 mg/l προέρχονταν από ορό γάλατος. Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης Cr+6 στην είσοδο μειώνεται η απόδοση ως προς την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

#### **3.10.4 Επίδραση περιβαλλοντικών συνθηκών (PH,DO,T)**

Στη συνέχεια παρουσιάζονται διάφορες μελέτες, στις οποίες διερευνάται η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Όπως έχουμε ξανά αναφέρει οι μικροοργανισμοί μπορεί να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Επομένως, η συγκέντρωση του DO στην αναγωγή του Cr(VI), φαίνεται να εξαρτάται από τα μικροβιακά είδη (Shen and Wang, 1994, Philip et al, 1998). Ο ρυθμός βιοαναγωγής

του Cr (VI) είναι πιο γρήγορος σε αερόβιες συνθήκες από ότι σε αναερόβιες συνθήκες (Jeyasingh και Ligy, 2005).

**1990:** Οι Komori et al., για πρώτη φορά μελέτησαν την επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου στην απομάκρυνση του Cr<sup>+6</sup>. Αν και είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το οξυγόνο βοηθάει τους μικροοργανισμούς να αναπτύσσονται, οι μελετητές διαπίστωσαν ότι η παρουσία οξυγόνου δεν ευνοεί την βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, σε πειράματα που πραγματοποίησαν σε καθαρή καλλιέργεια *E. cloacae* HO1, διαπίστωσαν ότι όταν το DO μετριόταν >4,5 mg/l υπήρχε αναστολή της απομάκρυνση του χρωμίου, ενώ όταν μετριόταν >6 mg/l δεν γινόταν καθόλου αναγωγή του Cr<sup>+6</sup>. Επομένως συνιστούν το διαλυμένο οξυγόνο να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα ώστε να υπάρχει ικανοποιητική απομάκρυνση του Cr<sup>+6</sup>.

**1990:** Οι Imai and Gloyna, σε μελέτη τους αναφέρουν ότι η αύξηση της ροής του αέρα (αύξηση του DO) σε συστήματα ενεργού ιλύος μειώνει την προσροφητική ικανότητα που έχει το χρώμιο. Συγκεκριμένα μειώνει την ικανότητα τους να κολλάει πάνω στην επιφάνεια των μικροοργανισμών και από εκεί ανάγεται στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος.

**1993:** Σε ανάλογη μελέτη οι Shen και Wang κάνοντας πειράματα κάτω από αερόβιες και αναερόβιες καλλιέργειες χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *E.Coli*, διαπίστωσαν και αυτοί με την σειρά τους ότι παρουσία οξυγόνου, μειώθηκε η απομάκρυνση Cr<sup>+6</sup>. Σύμφωνα με τους ερευνητές το DO επηρέασε και το ρυθμό αναγωγή του χρωμίου, ο οποίος ήταν αυξημένος κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

**2001:** Οι Guha et al., σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποίησαν χρησιμοποιώντας τον μικροοργανισμό *Shewanella alga*, αναφέρουν ότι το η αναγωγή του χρωμίου ήτανε παρόμοια τόσο σε αερόβιες όσο και αναερόβιες συνθήκες.

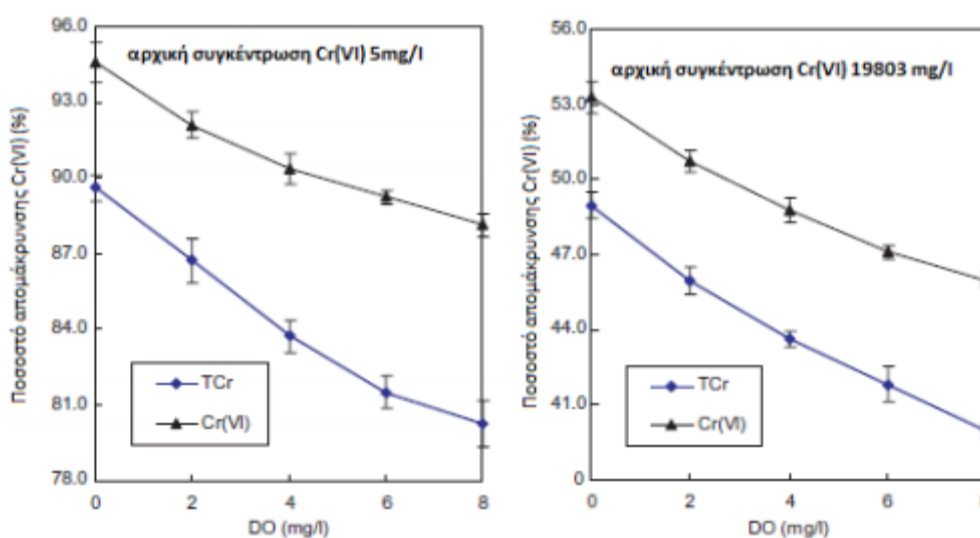
**2002:** Οι Stasinakis et al., μελετώντας συστήματα ενεργού ιλύος, αναφέρουν ότι σε τέτοιου είδος συστήματα όπου επικρατούν πολλά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών η αναγωγή του χρωμίου γίνεται σε αερόβιες, ανοξικές αλλά και σε αναερόβιες συνθήκες.

**2005:** Οι Chen et al., με τη σειρά τους πραγματοποίησαν μελέτη που διερευνούσε κατά πόσο οι περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν την απομάκρυνση του χρωμίου. Η διερεύνηση έγινε μέσω πέντε πειραμάτων batch τα οποία περιείχαν συνθετικά λύματα. Οι 5 batch αντιδραστήρες λειτούργησαν ταυτόχρονα σε διαφορετικά επίπεδα DO. Η συγκέντρωση ιλύος ισούταν με MLSS=9600 mg/l ενώ ο χρόνος επαφής για όλα τα πειράματα ήταν 24 ώρες. Η ενεργός ιλύς που

χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από μια ενδιάμεση ζώνη μεταξύ αερόβιας δεξαμενής και καθίζησης. Στα πειράματα batch οι μελετητές διερεύνησαν την απομάκρυνση του χρωμίου σε:

- διαφορετικές θερμοκρασίες  
T= 10°C  
T=20 °C
- διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου  
DO=8 mg/l, (αερόβιες συνθήκες)  
DO=0 mg/l, (αναερόβιες συνθήκες)
- διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr+6  
Cr<sup>+6</sup>=5 mg/l  
Cr<sup>+6</sup>=19.80 mg/l

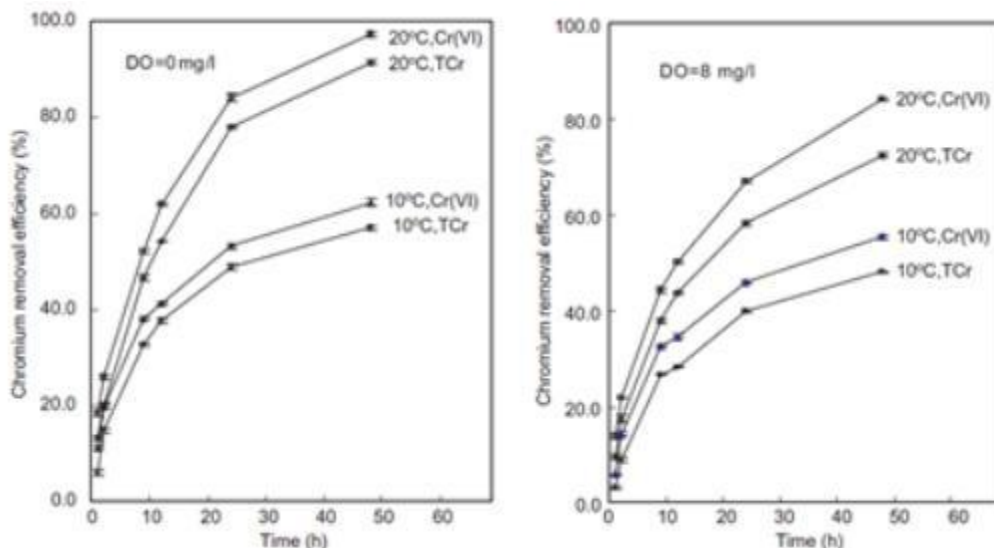
Στο γράφημα που ακολουθεί είναι προφανής η μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης Cr(VI) με την αύξηση του DO και για τις δύο αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου.



Διάγραμμα 3.6: Επίδραση συγκέντρωσης DO στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr .

Συμφώνα με τους ερευνητές, η αύξηση διαλυμένου οξυγόνου μάλλον παρεμπόδιζε την ενζυμική αναγωγή του χρωμίου. Με βάση τα παραπάνω, οι ερευνητές αναφέρουν ότι, σε σύστημα ενεργού ιλύος προτιμότερο είναι το DO να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα καθώς έτσι θα έχουμε υψηλότερες αποδόσεις ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Όπως αναφέρθηκε και

παραπάνω εκτός από την επιρροή του διαλυμένου οξυγόνου οι ερευνητές στον ίδιο κύκλο πειραμάτων εξέτασαν και την επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του χρωμίου. Τα αποτελέσματα από αυτά τα πειράματα παρουσιάζονται στα γραφήματα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 3.7: Επίδραση θερμοκρασίας στο ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI) και TCr .

Στα παραπάνω γραφήματα παρουσιάζεται συνδυαστικά η απομάκρυνση του χρωμίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το διαλυμένο οξυγόνο. Από το γράφημα διαπιστώνουμε ότι και η επίδραση της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του χρωμίου. Συγκεκριμένα με την αύξηση της θερμοκρασία από τους 10 στους 20°C παρατηρήθηκε και αύξηση της απομάκρυνσης του Cr(VI). Επίσης από την κλίση των καμπυλών συμπεραίνεται ότι η αναερόβια απομάκρυνση χρωμίου είναι περισσότερο ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας από ότι η αερόβια

Ένας ακόμη παράγοντας που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ο χρόνος, καθώς όπως είναι εμφανές η απομάκρυνση του χρωμίου αυξάνεται με το χρόνο.

Όσον αφορά το πώς επηρεάζει η θερμοκρασία την αναγωγή του Cr<sup>+6</sup>, οι Ohtake et al., (1990) και Wang, (1994b) αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι αποτελεί βασικό παράγοντα στην απομάκρυνση του χρωμίου ενώ η απόδοση αυτής ακολουθεί εξίσωση τύπου Arrhenius για το εύρος 10-30°C.

**1995:** Οι Wang and Χiao, παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 30°C, η απομάκρυνση του Cr<sup>+6</sup> βελτιώθηκε αισθητά με τη αύξηση της θερμοκρασίας.

**1997:** Σε ανάλογη μελέτη οι Chen and Hao, αναφέρουν ότι αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απομάκρυνση του Cr<sup>+6</sup>.

**2007:** Οι Sadettin & Donmez πειραματιζόμενοι με το κυανοβακτήριο *Thermophil Phormidium sp.*, με σκοπό τη αναγωγή του Cr(VI) διαπίστωσαν ότι η αύξηση ή η μείωση της θερμοκρασίας έπαιξε σημαντικό ρόλο στην μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III).

Οι Zhu et al., (2008), μελέτησαν το βακτηριακό στέλεχος *Achromobacter sp. Ch1* ως προς την ικανότητα του να αναγάγει το Cr(VI). Η αναγωγή του Cr(VI) διεξάγεται υπό αναερόβιες συνθήκες εντός των κυττάρων του μικροοργανισμού αλλά δεν εκχέονται στο περιβάλλον μέσο. Σύμφωνα με τους ερευνητές η αρχική τιμή του pH και του γαλακτικού οξέος (δότης ηλεκτρονίων) βρέθηκαν να επηρεάζουν τη βιοαποδόμηση του Cr(VI). Οι βέλτιστες συνθήκες χαρακτηρίζονται όταν το pH=9.0 και η συγκέντρωση γαλακτικού οξέος ισούταν με 40mM). Σε ανάλογη μελέτη των Quintana et al., (2001) μελετήθηκε το αυτοτροφικό βακτήριο gram-, *Thiobacillus ferrooxidans*. Αυτό το βακτήριο κάτω από αναερόβιες ή/και αερόβιες συνθήκες έχοντας ως πηγή ενέργειας το θείο μπορεί και μειώνει το Cr. Από τα αποτελέσματα της εργασίας, προκύπτει ότι το pH έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο καθώς όσο πιο πολύ μειωνόταν η τιμή του τόσο πιο μεγάλη ήταν η αφομοίωση του Cr(VI).

Οι Shen and Wang, (1995) διερεύνησαν την επίδραση του pH στην αναγωγή του Cr(VI). Από τα αποτελέσματά τους προκύπτει ότι η βέλτιστη τιμή pH είναι για την απομάκρυνση χρωμίου είναι το 7.

Τέλος, οι Singh et al. (2010), πραγματοποίησαν πειράματα με θειογενή βακτήρια σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων αναερόβιας χώνευσης και διερεύνησαν την επίδραση του pH στην αναγωγή του χρωμίου. Από τα αποτελέσματα διαπίστωσαν ότι το pH του υποστρώματος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, στην αναγωγή των θειικών ιόντων (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), σε σουλφίδια (S<sup>2-</sup> ή HS<sup>-</sup>). Σε ουδέτερες συνθήκες και σε τιμές pH < 7 η κύρια μορφή υδρόθειου είναι η αδιάστατη μορφή H<sub>2</sub>S (Perry and Green, 1984) και μόνο όταν αυξηθεί η τιμή του pH (με χρήση γαλακτικών ιόντων ως πηγή άνθρακα), το υδρόθειο διασπάται μέσω των θειογενών βακτηρίων, σε S<sup>2-</sup> ή HS<sup>-</sup>, οπότε και ευνοείται η αναγωγή των χρωμικών ιόντων.

### **3.10.5 Συμπεράσματα βιβλιογραφικής ανασκόπησης**

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την βιβλιογραφική ανασκόπηση σε ότι αφορά την βιολογική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου:

- Υπάρχουν πολλά είδη μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα κ.α) τα οποία μπορούν να κάνουν βιολογική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά βακτήρια τα οποία μπορούν και ανέχονται το χρώμιο ή/και αντιστέκονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του.
- Η τοξικότητα του χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κάποια είδη μικροοργανισμών, ενώ υπάρχουν άλλες μελέτες που αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί δεν παρουσιάζουν τοξικότητα.
- Στην πλειοψηφία τους οι μελέτες, αναφέρουν ότι η αναγωγή του Cr+6 μειώνεται με την αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου (DO).
- Αυξανόμενη της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απόδοση απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.
- Το pH φαίνεται να επηρεάζει συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών ως προς την απομάκρυνση χρωμίου.
- Το υπόστρωμα που δρα ως δότης ηλεκτρονίων για την αναγωγή του Cr<sup>+6</sup> αν δε βρίσκεται σε επάρκειας μπορεί να αναστείλει την απομάκρυνση του εξασθενούς.
- Για να έχουμε μέγιστη ταχύτητα αναγωγής του χρωμίου θα πρέπει το σύστημα να έχει περίσσεια αζώτου και άνθρακα.
- Από τα υποστρώματα ανάπτυξης της ενεργού ιλύος που μελετήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι αποδοτικότερο ήταν ο ορός γάλακτος και η γλυκόζη, ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.
- Σε συνεχή συστήματα που διαθέτουν εγκλιματισμένη βιομάζα, η αύξηση του υποστρώματος μπορεί να οδηγήσει αρχικά σε μείωση της απομάκρυνσης του χρωμίου, αλλά μετά από ένα χρονικό διάστημα, στη βελτίωση της.
- Η αύξηση των MLSS επηρεάζει θετικά την αναγωγή του Cr<sup>+6</sup> αλλά αρνητικά το ρυθμό απομάκρυνσης του. Η οριακή αναγωγική ικανότητα των μικροοργανισμών κυμαίνεται από 0.10 -0.50 mgCr<sup>+6</sup>/gMLSS.
- Κάτω από αναερόβιες συνθήκες και παρουσία θειϊκών μπορεί ναπραγματοποιηθεί αναγωγή του Cr+6, καθώς τα παραγόμενα σουλφίδια από την βιο-αναγωγή των θειϊκών συμμετέχουν στην αναγωγή του χρωμίου.
- Όταν αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου στην είσοδο απαιτείται περισσότερος χρόνος για την απομάκρυνσης του.

- Η αύξηση του Cr<sup>6+</sup> σε συστήματα ενεργού ιλύος, τις πρώτες μέρες επαφής μειώνει την απόδοση των συστημάτων ενώ στη συνέχεια αφού επέστη εγκλιματισμός της βιομάζα παρουσιάζεται βελτίωση αυτής.
- Στη βιβλιογραφία έχουν αναπτυχθεί και εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας ρυπασμένων με εξασθενές χρώμιο νερών, όπως με βιοφίλτρο (στήλη) με πληρωτικό υλικό (προϊόντα χαλκού και κομματοποίησης).
- Το τρισθενές χρώμιο έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε ποσοστό περίπου έναντι του εξασθενούς χρωμίου.
- Οι μικρότερες ηλικίες ιλύος και η αύξηση των στερεών, ευνοούν την απομάκρυνση του Cr(III) ενώ η απομάκρυνση μειώνεται αισθητά όταν χρησιμοποιηθεί εγκλιματισμένη βιομάζα.
- Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα είδη ζωντανής και νεκρής βιομάζας από μύκητες τα οποία μπορεί να απομακρύνουν μέσω της προσρόφησης το Cr(VI).
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού το εξασθενούς χρωμίου που βιο-προσροφάται. Επίσης, η αύξηση τη θερμοκρασίας οδήγησε και σε μείωση του χρόνου επαφής που απαιτούνταν για την πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.



## **ΜΕΡΟΣ 3<sup>ο</sup> : ΔΙΦΑΣΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ**

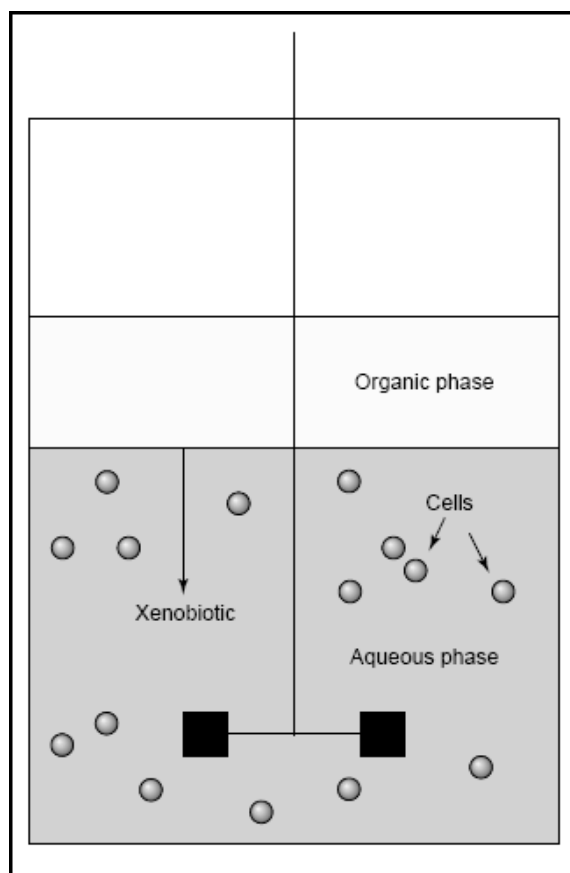
### **3.11: Εισαγωγή**

Η συγκέντρωση του ρύπου-τοξικού παράγοντα στα υγρά απόβλητα αποτελεί την κυριότερη πρόκληση στην εφαρμογή βιολογικής επεξεργασίας. Συγκεντρώσεις πάνω από το όριο ανοχής (tolerance) της βιομάζας παρεμποδίζουν τους μικροοργανισμούς να δράσουν, ενώ συχνά οδηγούν στο θάνατο του μικροβιακού πληθυσμού. Από την άλλη, παροχή χαμηλής συγκέντρωσης μειώνει την απόδοση ενός βιοαντιδραστήρα, οδηγεί σε μεγάλους χρόνους επεξεργασίας και καθιστά τη διεργασία αντιοικονομική. Η εικόνα αυτή περιπλέκεται ακόμη περισσότερο αν συνυπολογιστεί πως το όριο τοξικότητας ενός ρύπου διαφέρει για κάθε μικροβιακό είδος και οι αποκλίσεις είναι τόσο μεγάλες που απαιτείται απόλυτος, ακριβής και συνεχής έλεγχος της συγκέντρωσης του ρύπου στο ρεύμα τροφοδοσίας ενός βιολογικού συστήματος επεξεργασίας.

### **3.12: Περιγραφή διφασικών βιοαντιδραστήρων**

Στα πλαίσια αυτά, το 1996 διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τους A.J.Daugulis and L.D.Collins (91) η ιδέα για το σχεδιασμό διφασικών βιοαντιδραστήρων (two-phase partitioning bioreactors, TPPBs). Τα TPPB συστήματα βασίζονται στη χρήση ενός βιοσυμβατού οργανικού διαλύτη μη αναμίξιμου με νερό, που δημιουργεί μία διακριτή φάση πάνω από την υδατική φάση στην οποία αναπτύσσονται οι μικροβιακοί πληθυσμοί (Σχήμα 3.4). Ο οργανικός διαλύτης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση, συγκράτηση και διαλυτοποίηση υψηλών συγκεντρώσεων του ρυπογόνου παράγοντα, ο οποίος τελικά κατανέμεται μεταξύ οργανικής και υδατικής φάσης. Οι ρύποι που υφίστανται επεξεργασία μέσω διφασικών βιοαντιδραστήρων είναι κυρίως οργανικοί με υδροφοβικό χαρακτήρα, που αυθόρμητα προσλαμβάνονται από τον οργανικό διαλύτη. Οι παραμένουσες συγκεντρώσεις του ρύπου στην υδατική φάση καθορίζονται από το συντελεστή κατανομής του μεταξύ των δύο φάσεων. Με τον τρόπο αυτό, ακόμη και με παροχή υψηλών συγκεντρώσεων του ρυπογόνου συστατικού στο βιοαντιδραστήρα, οι μικροοργανισμοί που θα πραγματοποιήσουν τη βιολογική επεξεργασία του εκτίθενται μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις κάτω του ορίου τοξικότητας. Στη συνέχεια, όσο τα κύτταρα καταναλώνουν ή μετασχηματίζουν τη ρυπογόνο ένωση, ο οργανικός διαλύτης επιτρέπει την επιστροφή του ρύπου στην υδατική φάση, ώστε να αποκατασταθεί εκ νέου θερμοδυναμική ισορροπία. Συνεπώς, επιτυγχάνεται η τροφοδοσία κατάλληλων μη τοξικών συγκεντρώσεων της προς επεξεργασία ουσίας, με ρυθμό ο οποίος καθορίζεται από τη μεταβολική δραστηριότητα των κυττάρων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης βιομάζας ή την προσαρμογή των μικροβιακών πληθυσμών στο περιβάλλον του ρύπου, αυξάνεται ο ρυθμός απομάκρυνσής του και

τελικά αυξάνεται η απαίτηση για μεγαλύτερη τροφοδοσία του συστατικού προς τα κύτταρα (δηλαδή την υδατική φάση), ώστε να αποκαθίσταται ισορροπία. (92)



Σχήμα 3.4: . Σύστημα βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων. Επάνω η οργανική φάση. Κάτω η υδατική φάση με τους μικροβιακούς πληθυσμούς. Η κατανομή της συγκέντρωσης της ξενοβιοτικής ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων ρυθμίζεται από τη μεταβολική δραστηριότητα των κυττάρων (92)

Συνεπώς, δύο παράγοντες είναι καθοριστικοί σε ένα διφασικό βιοαντιδραστήρα:

❖ Οι μικροοργανισμοί.

Κάθε χημική ένωση μπορεί να υποστεί βιολογική επεξεργασία από συγκεκριμένους μικροβιακούς πληθυσμούς. Η επιλογή των αποδοτικότερων ειδών είναι απαραίτητη για την επιτυχή λειτουργία του συστήματος. Ωστόσο, η συνδυαστική επιλογή του διπαραμετρικού συστήματος μικροοργανισμών-οργανικού διαλύτη είναι απαραίτητη, ώστε να μην προκύψουν προβλήματα τοξικότητας.

Η πρώτη καταγραφή βακτηρίων με αντοχή σε οργανικούς διαλύτες έγινε από τους A. Inoue και K. Horikoshi το 1989, όταν ανακάλυψαν ένα στέλεχος

*Pseudomonas putida* (IH-2000) που αναπτύσσεται και πολλαπλασιάζεται παρουσία 50% τολουενίου. Από τότε άρχισε μία μεγάλη προσπάθεια καταγραφής βακτηρίων που δείχνουν σημαντική αντοχή σε οργανικούς διαλύτες.

Είναι σαφής η συσχέτιση της τοξικότητας ενός οργανικού διαλύτη και της τιμής logP. Η παράμετρος logP ορίζεται ως ο συντελεστής κατανομής του διαλύτη σε ισομερές σύστημα οκτανόλης-νερού. Υψηλή πολικότητα συνεπάγεται μειωμένη τιμή logP και υψηλή τοξικότητα του διαλύτη. Γενικά, διαλύτες με τιμές logP>4 θεωρούνται μη τοξικοί και υδρόφοβοι. Στην περίπτωση διαλυτών με logP<4 η τοξικότητα θεωρείται υψηλή, καθώς οι διαλύτες δείχνουν τάση να βιοσυσσωρεύονται στην κυτταρική μεμβράνη των βακτηρίων.

Η ικανότητα αντοχής των μικροοργανισμών εκφράζεται από μία τιμή ένδειξης (index value-IV). Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει την τιμή logP του πιο τοξικού διαλύτη στον οποίο δείχνει αντοχή ο μικροοργανισμός. Κάθε βακτήριο μπορεί να αναπτύσσεται σε οργανικό μέσο με logP>IV. Ορισμένα καταγεγραμμένα στελέχη βακτηρίων με αντοχή σε οργανικούς διαλύτες παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.(93)

Βακτηριακό στέλεχος	Αντοχή σε οργανικό διαλύτη	Τιμή ένδειξης-IV
<i>Pseudomonas putida</i> IH-2000	Κυκλοεξάνιο, ξυλένιο, στυρένιο, επτανόλη	2,5
<i>Pseudomonas putida</i> DOT-TIE	90% τολουένιο	2,5
<i>Pseudomonas putida</i> S12	Κυκλοεξάνιο, αιθυλοβενζένιο, p-ξυλένιο, στυρένιο, οκτανόλη, τολουένιο, επτανόλη	2,3
<i>Pseudomonas putida</i> Idaho	p-ξυλένιο, m-ξυλένιο, τολουένιο	2,5
<i>Pseudomonas putida</i> ST-200	p-ξυλένιο	3
<i>Bacillus</i> OS-1906	Εξάνιο, κυκλοεξάνιο, βενζένιο	2
<i>Bacillus</i> DS-994	p-ξυλένιο, τολουένιο, βενζένιο	2
<i>Arthrobacter</i> ST-1	p-ξυλένιο, τολουένιο, βενζένιο	2
<i>Flavobacterium</i> DS-711	p-ξυλένιο, τολουένιο, βενζένιο	2

Πινάκας 3.8 : Στελέχη βακτηρίων με αντοχή σε οργανικούς διαλύτες (93)

❖ Ο οργανικός διαλύτης.

Η επιλογή της κατάλληλης δεύτερης φάσης, δηλαδή του κατάλληλου οργανικού διαλύτη, θεωρείται το κλειδί επιτυχίας του συστήματος επεξεργασίας. Η επιλογή αυτή είναι ιδιαίτερα περίπλοκη, δεδομένου του μεγάλου αριθμού διαθέσιμων χημικών μέσων. Μία πολυκριτηριακή μελέτη μπορεί να οδηγήσει σε ένα ασφαλές αποτέλεσμα. Συνήθως, τα κριτήρια επιλογής ταξινομούνται σε παραμέτρους:

- Βιολογικές. Ο οργανικός διαλύτης πρέπει να είναι βιοσυμβατός με τους μικροοργανισμούς (μη τοξικός) και παράλληλα να χαρακτηρίζεται από έλλειψη βιοδιαθεσιμότητας. Διαλύτες με τιμές  $\log P > 4$  (συντελεστής κατανομής του διαλύτη σε σύστημα οκτανόλης/νερού) θεωρούνται γενικά μη τοξικοί και υδρόφοβοι.
- Φυσικές: Η πτητικότητα, η πυκνότητα, η υδροφοβικότητα και η δυνατότητα σχηματισμού γαλακτώματος είναι χαρακτηριστικά που λαμβάνονται υπόψη στην επιλογή. Η οργανική φάση πρέπει να παραμένει διακριτή από την υδατική, ενώ σχηματισμοί γαλακτώματος με το νερό εμποδίζουν την κατανομή της προς επεξεργασία ένωσης μεταξύ των δύο φάσεων.
- Χημικές: Είναι επιθυμητό ο οργανικός διαλύτης να μην εμφανίζει απαιτήσεις ειδικών χειρισμών και πιθανές επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον.
- Φυσικοχημικές: Ο συντελεστής κατανομής του ρυπογόνου παράγοντα μεταξύ οργανικής και υδατικής φάσης αποτελεί ένα από τα πιο καθοριστικά κριτήρια, καθώς τα επίπεδα συγκεντρώσεων που είναι διαθέσιμα στα κύτταρα πρέπει να βρίσκονται κάτω από τα όρια τοξικότητας και να επιτρέπουν τον ταχύ μεταβολισμό της ένωσης. Ο συντελεστής κατανομής πρέπει να είναι υψηλός, όπως και η συγγένεια του διαλύτη με την προς επεξεργασία ένωση.
- Κόστους. Συνήθως, για να διαμορφωθούν βιώσιμες οικονομικά λύσεις, οι οργανικοί διαλύτες πρέπει να έχουν κόστος μικρότερο από 75€/L. (94),(95)

Η εναλλακτική χρήση ιοντικών υγρών σε αντικατάσταση των οργανικών διαλυτών στις χημικές διεργασίες έχει προταθεί τα τελευταία χρόνια. Τα ιοντικά υγρά θεωρούνται περιβαλλοντικά φιλικότερα από τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Η μικρή τάση ατμών και πτητικότητά τους, καθώς και η μειωμένη αναφλεξιμότητα τα καθιστούν ελκυστική επιλογή. Λόγω της «πράσινης» φύσης τους, η εφαρμογή τους σε διφασικά συστήματα βιοτεχνολογικής απομάκρυνσης έχει προταθεί, με σκοπό να αυξηθεί το εύρος των ενώσεων, οι οποίες μπορούν να υποστούν βιολογική επεξεργασία σε TPPB. Η μελέτη των M.D.Baumann, A.J.Daugulis, P.G.Jessor (2004) σχετικά την απομάκρυνση φαινολών σε διφασικό σύστημα απέδειξε την αποτελεσματική χρήση δύο ιοντικών υγρών ως οργανική φάση. (96)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **4.1 Όργανα και Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν:

- Γλυκόζη
- Μελάσσα
- CH<sub>3</sub>COONa
- Ζάχαρη
- 1,5-diphenylcarbazide (reagent grade)
- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- DNS
- NH<sub>4</sub>Cl
- K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- KHPO<sub>4</sub>
- MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Η παρασκευή του αντιδραστήριου 1,5-diphenylcarbazide, πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση 0,25 g από σκόνη diphenylcarbazide σε 50 mL καθαρής ακετόνης. Το αντιδραστήριο διατηρήθηκε σε αδιαφανές μπουκάλι υπο ψύξη για 4 ημέρες.

Οι συσκευές-όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν:

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (METTLER TOLEDO, AB20K)
- Πεχάμετρο (HACH, HQ440d multi)
- Υδατόλουτρο (SELECTRA, Unitronic 320 OR)
- Φασματοφωτόμετρο
- Μαγνητικός αναδευτήρας (VELP SCIENTIFICA, ARE)

## **4.2 Προέλευση μικροοργανισμών**

Για τον εμβολιασμό του βιαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε εγκλιματισμένη μικτή καλλιέργεια που προήλθε από από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρησης. Για τα προκαταρκτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν μικροοργανισμοί που προήλθαν από πόσιμο νερό και εγκλιματίστηκαν για την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων καθώς επίσης και μικροοργανισμοί που προήλθαν από απόβλητα της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας (**EAB**) τα οποία ήταν πλούσια σε χρωμικά ιόντα.

## **4.3 Προκαταρκτικά πειράματα ελέγχου βιολογικής αναγωγής**

Κύριος στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η επιλογή των κατάλληλων μικροβιακών στελεχών απομάκρυνσης Cr(VI), τα οποία στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη του διαφασικού συστήματος απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων. Τα κύρια κριτήρια επιλογής είναι αρχικά η ανοχή των μικροοργανισμών σε υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) και αφετέρου ο υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

Σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκαν πειράματα με πέντε διαφορετικές μικτές καλλιέργειες προερχόμενες όπως αναφέρθηκε παραπάνω από α) πόσιμο νερό (τρεις καλλιέργειες), β) απόβλητα από την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία (**EAB**) (μία καλλιέργεια) και γ) αναερόβια λάσπη από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού Λυκόβρησης (μία καλλιέργεια).

Προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση των διαφορετικών πηγών άνθρακα στην ανοχή των μικροοργανισμών στο Cr(VI) και στο ρυθμό απομάκρυνσής του στήθηκαν δοκίμια τα οποία περιείχαν τα ίδια ιχνοστοιχεία (NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) αλλά διαφορετική πηγή άνθρακα (ζάχαρη, μελάσα και οξικό νάτριο). Τα δοκίμια αυτά εμβολιάστηκαν σε αναλογία 1:1000 με μικροοργανισμούς προερχόμενους είτε από πόσιμο νερό είτε από τα απόβλητα της EAB. Όλα τα δοκίμια εγκλιματίστηκαν στην παρουσία χρωμίου μέσω διαδοχικών ανακαλλιιεργειών τους παρουσία 1ppm Cr(VI).

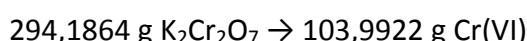
Στη συνέχεια προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών αυτών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI), πραγματοποιήθηκαν στερεές καλλιέργειες. Χρησιμοποιήθηκαν τρυβλία petri τα οποία περιείχαν το εκάστοτε θρεπτικό με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) είτε 50 είτε 100 ppm Cr(VI), προκειμένου να ελεγχθεί η ανοχή των μικροοργανισμών στις συγκεντρώσεις αυτές. Ο εμβολιασμός των καλλιεργειών έγινε με την μέθοδο της επικάλυψης χρησιμοποιώντας ποσότητα 100μl από τις αρχικές καλλιέργειες. Πραγματοποιήθηκε επώαση για 48 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και οπτική παρατήρηση των αποικιών που αναπτύχθηκαν.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης και πειράματα ελέγχου της ικανότητας αναγωγής Cr(VI) με τους μικροοργανισμούς που αναπτύχθηκαν στα τριβλία με 100ppm Cr(VI) με μικροοργανισμούς από τη ΜΕΛΑΣΑ ΕΑΒ. Πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός υγρού θρεπτικού μέσου με πηγή άνθρακα τη μελάσα, και αρχική συγκέντρωση 35 ppm Cr(VI), το οποίο προστέθηκε είτε απευθείας (t=0) είτε με καθυστέρηση 24 ωρών (t=24).

Τέλος, δημιουργήθηκαν δοκίμια με μικροοργανισμούς προερχόμενους από αναερόβια λάσπη από το βιολογικό καθαρισμό Λυκόβρυσης. Χρησιμοποιήθηκε θρεπτικό μέσο με πηγή άνθρακα τη μελάσα και αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 30ppm και 40ppm. Ο εμβολιασμός με αναερόβια λάσπη ήταν της τάξης του 0.25%. Οι καλλιέργειες (διπλή επανάληψη) αναπτύχθηκαν σε πωματισμένες κωνικές φιάλες, θερμοκρασία δωματίου και μαγνητική ανάδευση 60 rpm, ενώ για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών πραγματοποιήθηκε εκτοπισμός της αρχικής αέριας φάσης με μίγμα CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (30:70v/v). Τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 5.

#### **4.4 Θρεπτικό Υλικό**

Ως θρεπτικό υλικό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών χρησιμοποιήθηκε συνθετικό λύμα, με διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου (VI). Η σύσταση του συνθετικού λύματος που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον πίνακα 4.1. Η ρύθμιση των διαφορετικών συγκεντρώσεων χρωμίου έγινε με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος διχρωμικού καλίου (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Η παρασκευή όλων των διαλυμάτων Cr(VI) κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων έγινε με χρήση K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> και βασίστηκε στην αντιστοιχία:



Συστατικό	Συγκέντρωση g/L
Γλυκόζη	4
NH <sub>4</sub> Cl	2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,75
KHPO <sub>4</sub>	0,5
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,2

**Πίνακας 4.1 : Σύσταση συνθετικού λύματος**

Τα παραπάνω διαλυτοποιήθηκαν σε 1000ml απιονισμένου νερού, ενώ ακολούθησε προσθήκη 7ml διαλύματος ιχνοστοιχείων. Η σύσταση του διαλύματος ιχνοστοιχείων απεικονίζεται παρακάτω:

Συστατικά	Συγκέντρωση (g/L)
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	22,5
NH <sub>4</sub> Cl	35,9
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	16,2
KCl	117
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	1,80
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2,70
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,51
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,24
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,23
ZnCl <sub>2</sub>	0,19
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,20
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,01

#### **4.5 Εργαστηριακή διάταξη**

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 4.1. Το σύστημα απαρτίζεται από μια κυλινδρική διάφανη Plexiglas δεξαμενή χωρητικότητας 2L, εδραζόμενη σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης VELP SCIENTIFICA, ARE. Επιλέχτηκε ως υλικό της δεξαμενής το plexiglas ώστε να είναι δυνατή η οπτική επαφή με το περιεχόμενό του αντιδραστήρα. Ωστόσο προς αποφυγή του φαινομένου της φωτοσύνθεσης κρίθηκε απαραίτητη η κάλυψη του αντιδραστήρα με αλουμινόχαρτο. Στον αντιδραστήρα προσαρμόστηκε ειδικά σχεδιασμένο άνω κάλυπτρο για την εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό του. Ο βιο-αντιδραστήρας εμβαπτίστηκε σε υδατολούτρο σταθερής θερμοκρασίας 35<sup>0</sup>C, ενώ η πλήρης ανάδευση επιτεύχθηκε με την χρήση μαγνητικού αναδευτήρα (stirrer). Στον βιο-αντιδραστήρα προσαρμόστηκαν αντλίες για τροφοδοσία και ανακυκλοφορία καθώς και στοιχεία για την μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον βιοαντιδραστήρα διατηρούνταν σταθερή και ίση με 0 mg/L έτσι ώστε να εξασφαλίζονται αυστηρώς



αναερόβιες συνθήκες. Ο βιοαντιδραστήρας λειτουργούσε σε διαδοχικούς κύκλους τροφοδοσίας. Στο τέλος κάθε κύκλου απομακρυνόταν συγκεκριμένος όγκος από τον βιοαντιδραστήρα, στον οποίο προσθέτονταν θρεπτικό υλικό με επιθυμητή συγκέντρωση χρωμίου και ακολουθούσε εκ νέου τροφοδοσία μέχρι τελικό όγκο 2L.



Εικόνα 4.1: Πειραματική διαταξή-Βιοαντιδραστήρας

#### **4.6 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων συστήματος**

Καθημερινά πραγματοποιούνταν μετρήσεις που στόχο είχαν την παρακολούθηση και εξασφάλιση της ομαλής λειτουργίας του συστήματος. Οι μετρήσεις αφορούσαν τόσο τα δείγματα ανάμεικτου υγρού όσο και τα δείγματα από την έξοδο του αντιδραστήρα. Οι βασικές προγραμματισμένες μετρήσεις και η συχνότητα παρακολούθησης τους παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4.2), ενώ, στη συνέχεια ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση των λειτουργικών αυτών παραμέτρων.

<b>Μετρούμενες παραμέτροι</b>	<b>Συμβολισμός</b>	<b>Συχνότητα</b>
<b>Θερμοκρασία</b>	T	Καθημερινά
<b>pH</b>	pH	Καθημερινά
<b>Ολικά αιωρούμενα στερεά</b>	TSS	Καθημερινά
<b>Ολικά πτητικά στερεά</b>	VSS	Καθημερινά
<b>Συγκέντρωση Cr(VI)</b>	C <sub>Cr(VI)</sub>	Καθημερινά
<b>Συγκέντρωση Γλυκόζης</b>	C <sub>GLUCOSE</sub>	3 φορές/βδομάδα
<b>Διαλυμένο Οξυγόνο</b>	DO	Διατηρήθηκε 0 mg/l

Πίνακας 4.2: Πρόγραμμα εργαστηριακών αναλύσεων

##### **4.6.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cr(VI)**

Η συγκέντρωση του Cr(VI) προσδιορίζεται με την «3500-Cr B. Colometric method», σύμφωνα με το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι σε όξινο διάλυμα το 1,5-diphenylcarbazine δίνει με το εξασθενές χρώμιο ένα ευδιάλυτο και χρωματισμένο ερυθροϊώδες παράγωγο. Η φασματοφωτομετρική μέτρηση ακολουθεί την παρακάτω μεθοδολογία.

Αρχικά, πραγματοποιείται η αραιώση του δείγματος, ώστε η συγκέντρωση μετά αραιώσης να κυμαίνεται μεταξύ 0-1,5 mg Cr(VI)/L. Ο τελικός όγκος του δείγματος είναι 50 mL. Στο δείγμα προστίθεται 1 mL διαλύματος diphenylcarbazine και 2-3 σταγόνες πυκνόθειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ώστε το pH να είναι περίπου ίσο με 2. Το δείγμα καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και αναδεύεται για 4 min για την ανάπτυξη και διαμόρφωση του χρώματος. Η φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος γίνεται στα 540 nm. Το φωτόμετρο έχει προηγουμένως μηδενιστεί με τυφλό δείγμα που δεν περιέχει Cr(VI).

Η συγκέντρωση του δείγματος προκύπτει:

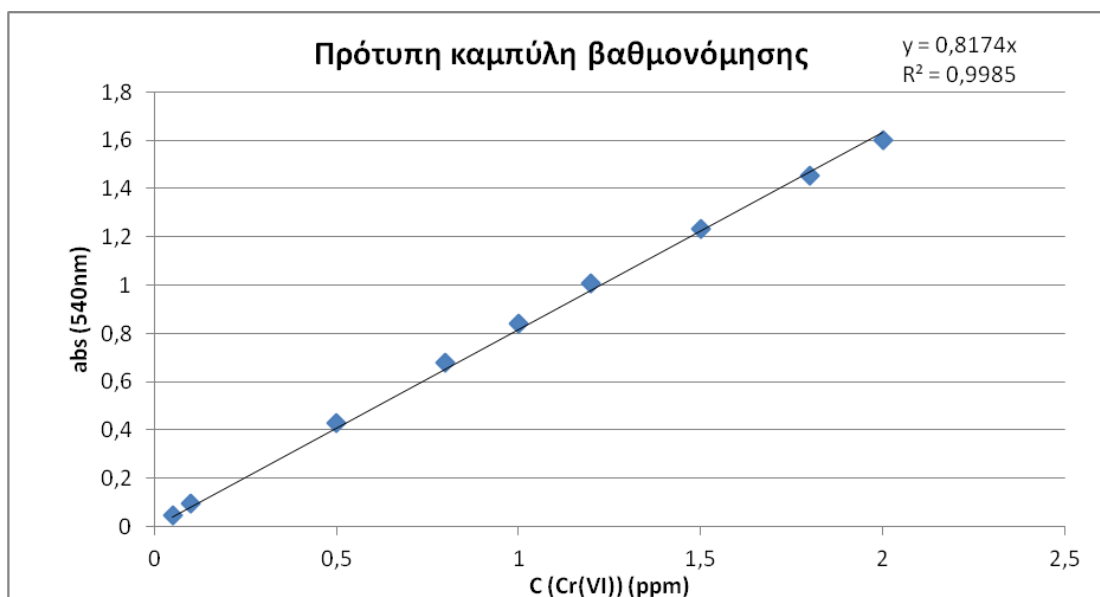
$$C \text{ (mg/L)} = \text{Απορρόφηση} \cdot \text{Αραίωση} \cdot \text{Κλίση καμπύλης αναφοράς}$$

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα έχει προηγηθεί κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς ως εξής:

- Παρασκευάστηκε διάλυμα 50 mg Cr(VI)/L, με διαλυτοποίηση κατάλληλης ποσότητας 0,1414 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> σε 1 L απιονισμένο νερό.
- Στη συνέχεια, με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των συγκεντρώσεων που παρατίθενται στον Πίνακα 4.3 και όγκου 50 mL.
- Προστέθηκε σε κάθε διάλυμα 1 mL διαλύματος diphenylcarbazide και 2-3 σταγόνες πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Τύλιξη των δειγμάτων με αλουμινόχαρτο και ανάδευση για 4 min για την ανάπτυξη του χρώματος. Μέτρηση με φασματοφωτόμετρο ορατού στα 540 nm.

V <sub>τελ.</sub>	V <sub>H2O</sub>	V <sub>Cr(VI)</sub>	abs
50	49,5	0,5	0,046
50	49	1	0,097
50	45	5	0,428
50	42	8	0,679
50	40	10	0,842
50	38	12	1,006
50	35	15	1,233
50	32	18	1,453
50	30	20	1,603
50	25	25	1,936
50	20	30	2,274
50	10	40	2,803

Πίνακας 4.3: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς



Διάγραμμα 4.1: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

#### **4.6.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Γλυκόζης**

Η συγκέντρωση γλυκόζης στο θρεπτικό προσδιορίζεται με τη μέθοδο του δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS). Η μέθοδος, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του συνόλου των αναγωγικών σακχάρων, βασίζεται στο σχηματισμό συμπλόκου ανάμεσα στο υδροξύλιο και το δινιτροσαλικυλικό οξύ κατά τη θέρμανσή του πάνω από τους 70°C. Το σύμπλοκο εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 540 nm.

Αρχικά, πραγματοποιείται αραιώση του δείγματος, ώστε η συγκέντρωση μετά αραιώσης να κυμαίνεται μεταξύ 0-1 g γλυκόζης/L. Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθεται 0,5 mL διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) και 0,5 mL διαλύματος γλυκόζης. Το προκύπτον διάλυμα αναμιγνύεται καλά. Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε νερό που βράζει προκειμένου να σχηματιστεί σύμπλοκο μεταξύ γλυκόζης και δινιτροσαλικυλικού οξέος. Μετά ακριβώς 5 min ο δοκιμαστικός σωλήνας απομακρύνεται από το νερό και προστίθενται σε αυτόν 4 mL απιονισμένου νερού.

Επιλέγεται στο φωτόμετρο μήκος κύματος 540 nm. Μηδενίζεται το όργανο με τυφλό δείγμα που περιέχει μηδενική γλυκόζη. Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος άγνωστης συγκέντρωσης γλυκόζης.

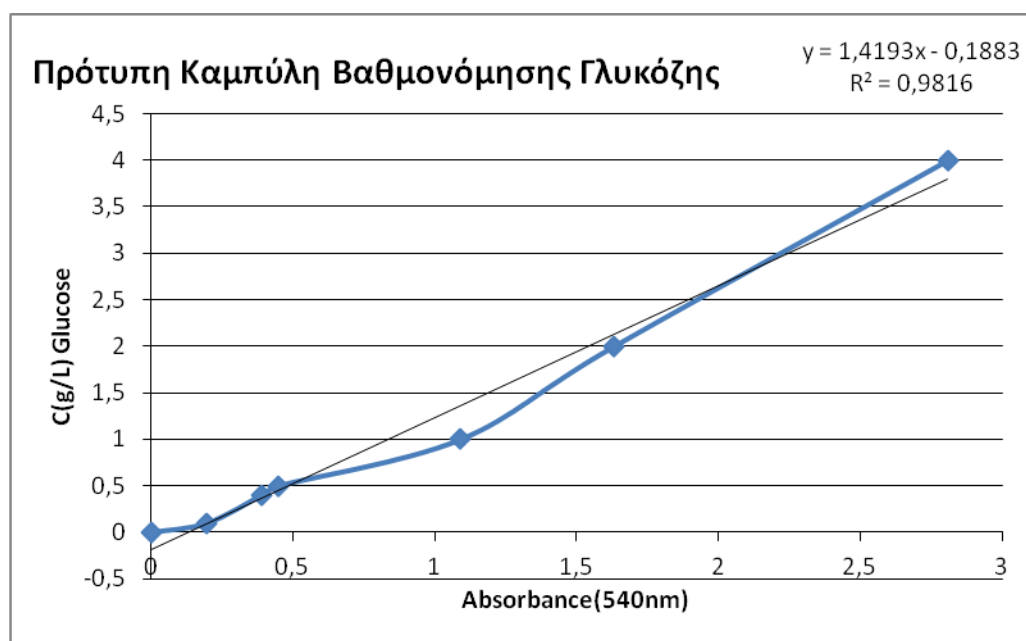
Η συγκέντρωση του δείγματος προκύπτει:

$$C \text{ (g/L)} = \text{Απορρόφηση} \cdot \text{Αραιώση} \cdot \text{Κλίση καμπύλης αναφοράς}$$

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της γλυκόζης στα δείγματα έχει προηγηθεί κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς γλυκόζης όπως απεικονίζεται στον πίνακα 4.4 και το διάγραμμα 4.2 :

Δείγμα	A(540nm)	C <sub>GLUCOSE</sub> (g/L)
Blanck	0	0
6	0,196	0,1
5	0,388	0,4
4	0,448	0,5
3	1,091	1
2	1,632	2
1	2,81	4

Πίνακας 4.4: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς γλυκόζης



Διάγραμμα 4.2: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς γλυκόζης

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- Παρασκευάστηκε διάλυμα γλυκόζης 1 g/L και με κατάλληλες αραιώσεις προέκυψαν διαλύματα γλυκόζης 0,0,1 0,4, 0,5, 1,2 και 4 g/L.

- Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκαν 0,5 mL διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος και 0,5 mL κάθε διαλύματος γλυκόζης. Ανάδευση των διαλυμάτων.
- Τοποθέτηση των δειγμάτων σε νερό που βράζει, ώστε να σχηματιστεί το σύμπλοκο μεταξύ γλυκόζης και δινιτροσαλικυλικού οξέος. Απομάκρυνση των δοκιμαστικών σωλήνων από το νερό μετά από 5 min και προσθήκη σε κάθε έναν 4 mL απιονισμένου νερού.
- Μέτρηση με φασματοφωτόμετρο στα 540 nm.

#### **4.6.3 Προσδιορισμός στερεών**

##### Εισαγωγή

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό (TSS) αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών των αντιδραστήρων όταν αυτοί βρίσκονται υπό ανάδευση. Τα στερεά μετριούνταν καθημερινά σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας στο τέλος της ανάδευσης. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία η συγκέντρωση των στερεών επιδρά και στην αναγωγή του εξασθενούς αλλά και στη προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στα συστήματα κατά την λειτουργία της ανάδευσης. Καθημερινά πραγματοποιούνταν μέτρηση σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας στο τέλος της ανάδευσης.

Με σκοπό τον προσδιορισμό των ολικά αιωρούμενων στερεών και των πτητικά αιωρούμενων στερεών ακολουθήθηκε η τεχνική προσδιορισμού που προτείνεται από το Standard Methods for Examination of Water and Wastewater και περιλαμβάνει τα εξής βήματα: διαχωρισμός μέσω διήθησης, εξάτμιση, καύση, ζύγιση.

Ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ αιωρούμενων και διαλυτών γίνεται μέσω διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: α) φίλτρα με πόρους και β) στρωματικά φίλτρα. Τα πρώτα φέρουν πόρους συγκεκριμένης διαμέτρου και απομακρύνουν τα σωματίδια στην επιφάνειά τους μη επιτρέποντας την διέλευση σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης της διαμέτρου των πόρων που φέρουν. Τα δεύτερα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματος του φίλτρου, παγιδεύοντάς τα μέσα σε ένα πλέγμα από ανόργανες ίνες από τις οποίες αποτελείται το φίλτρο (πχ glass fibre filters GF/C). Τα στρωματικά φίλτρα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των διαφόρων κλασμάτων των στερεών.

Ακολουθεί η εξάτμιση του νερού, η οποία γίνεται στους 103-105°C ή 179-181°C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως χρησιμοποιούνται όταν έχουμε δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες που μπορεί να εξατμισθούν μαζί με το

νερό στους 180°C. Γενικά παρατηρείται πολύ μικρή απώλεια ανόργανων στερεών στους 103° C. Μόνο κάποιες μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub> μπορεί να εκλυθούν λόγω μετατροπής των όξινων ανθρακικών σε ανθρακικά. Κάποια προβλήματα παρουσιάζονται κατά τον διαχωρισμό του νερού από τα στερεά στους 103°C λόγω κάποιων ποσοτήτων νερού που δεν εξατμίζονται πλήρως λόγω παγίδευσης του νερού σε κρυστάλλους ένυδρων ανόργανων αλάτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτιμάται η μέτρηση των στερεών στους 179-181°C, όπου όμως υπάρχει ο κίνδυνος απώλειας ποσοτήτων ανθρακικού αμμωνίου. Στη περίπτωση του συγκεκριμένου πειράματος που αφορά σε συνθετικά λύματα προτιμάται η θερμοκρασία των 103°C.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν:

- ✓ αναλυτικός ζυγός ακριβείας
- ✓ φούρνοι 103 °C και 550 °C
- ✓ ξηραντήρας
- ✓ φίλτρα GF/C με διάμετρο πόρων 1,2 μm
- ✓ Συσκευή διήθησης μονή με χρήση αντλίας κενού

#### Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών

Ζυγίζουμε προξηραμένο φίλτρο GF/C με χρήση αναλυτικού ζυγού ακριβείας. Τοποθετούμε το φίλτρο στη συσκευή διήθησης και χρησιμοποιώντας την αντλία κενού διηθούμε ποσότητα δείγματος, 10 ml. Αφαιρούμε το φίλτρο και τοποθετούμε το δείγμα στο φούρνο των 103°C για 24 hr. Στη συνέχεια μεταφέρουμε το φίλτρο από τον φούρνο στον ξηραντήρα και το αφήνουμε για 15 min και επαναλαμβάνουμε μέτρηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας τον αναλυτικό ζυγό. Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$$TSS(mg/l) = \frac{\text{Ζύγιση αρχική} - \text{Ζύγιση τελική}}{V} \cdot 10^6$$

όπου:

Ζύγιση<sub>τελική</sub> : η μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103° C (g)

Ζύγιση<sub>αρχική</sub> : η αρχική μάζα του προξηραμένου φίλτρου (g)

V: ο όγκος του δείγματος (ml)

#### -Προσδιορισμός αιωρούμενων πτητικών στερεών(VSS)

Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία τοποθετούμε το φίλτρο σε φούρνο στους 550°C για 15 min με σκοπό την καύση των οργανικών στερεών. Αφαιρούμε το δείγμα από τον φούρνο και το τοποθετούμε σε ξηραντήρα για 15 min. Στη συνέχεια μετράται το βάρος του φίλτρου. Η μείωση του βάρους μετά την καύση αντιστοιχεί στην ποσότητα των πτητικών αιωρούμενων στερεών και η συγκέντρωση αυτών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$VSS(\text{mg/l}) = \frac{\text{Ζύγιση}_{103^{\circ}\text{C}} - \text{Ζύγιση}_{550^{\circ}\text{C}}}{V} \cdot 10^6$$

όπου:

Ζύγιση<sub>550°C</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά την καύση στους 550 °C (g)

Ζύγιση<sub>103°C</sub>: η μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στους 103 °C (g)

V: ο όγκος του δείγματος

#### **4.6.4 Προσδιορισμός PH,T**

Το PH στον βιοαντιδραστήρα προσδιοριζόταν σε καθημερινή βάση. Ο προσδιορισμός του pH πραγματοποιήθηκε ηλεκτρομετρικά, βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στο υδατικό σώμα του αντιδραστήρα. Σαν όργανο μέτρησης του PH στον βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε το πεχάμετρο HQ440d multi της εταιρείας HACH.

Σκοπός της μέτρησης της θερμοκρασίας στον βιοαντιδραστήρα ήταν να διαπιστωθεί πώς επιδρά η θερμοκρασία στο ρυθμό και την απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, στην προσρόφηση και στην κατακρήμνιση του τρισθενούς, καθώς επίσης και στην μικροβιακή ανάπτυξη. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 35° C με την χρήση υδατόλουτρου ενώ ο προσδιορισμός της πραγματοποιήθηκε με την χρήση θερμοστοιχείου.

#### **4.7. Μελέτη Διφασικού Συστηματος**

##### **4.7.1 Έλεγχος τοξικότητας οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων**

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη της διεργασίας μεταφοράς ιόντων χρωμίου από υδατική σε οργανική φάση, με σκοπό να ελεγχθεί η καταλληλότητα πέντε



οργανικών διαλυτών και η συνδυαστική συμπεριφορά τους με τρεις συμπλοκοποιητές.

Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι οργανικοί διαλύτες και τα συμπλοκοποιητικά μέσα που παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.5, 4.6).

α/α	Οργανικός διαλύτης
1	Εξάνιο, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
2	Επτάνιο, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
3	Χλωροφόρμιο, CHCl <sub>3</sub>
4	Ethyl acetate, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
5	Κηροζίνη

Πίνακας 4.5: Οργανικοί διαλύτες που εξετάστηκαν για την μεταφορά ιόντων χρωμίου

α/α	Συμπλοκοποιητής (εμπορική ονομασία)	Χημικός τύπος-ονομασία
1	Aliquat 336	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> CIN, <i>N</i> -Methyl- <i>N,N</i> -dioctyloctan-1-ammonium chloride
2	TBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P, tributyl phosphate
3	TOPO	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> OP, Tri- <i>N</i> -octylphosphine oxide

Πίνακας 4.6: Συμπλοκοποιητικά μέσα που εξετάστηκαν για την μεταφορά ιόντων χρωμίου

Ακολούθησε μελέτη της τοξικότητας των οργανικών αυτών διαλυτών. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής:

- Παρασκευή υγρής καλλιέργειας διαλείποντος έργου με χρήση θρεπτικού που περιέχει μελάσα ως πηγή άνθρακα και πυκνή καλλιέργεια αναερόβιας λάσπης ως πηγής μικροοργανισμών 20% v/v επί του θρεπτικού.
- Προσθήκη οργανικού διαλύτη, ώστε αναλογία όγκων οργανικής:υδατικής φάσης 1:1.
- Παραμονή της καλλιέργειας σε υδατόλουτρο στους 25°C με ήπια ανάδευση για 24 h.
- Τοποθέτηση κάθε μίγματος σε χοάνη εκχύλισης μέχρι πλήρη διαχωρισμό φάσεων (περίπου 60min) και ανάκτησή τους.
- 150 ml ανακτημένης υδατικής φάσης εμβολιάζονται σε στερεές καλλιέργειες με τη μέθοδο της επίστρωσης.

- Επώαση των τριβλίων για 48 h υπό αναερόβιες συνθήκες με χρήση AnaeroGen™ OXOID στους 35° C.
- Οπτική παρατήρηση δημιουργίας αποικιών.

#### **4.7.2 Έλεγχος τοξικότητας μινμάτων Χλωροφορμίου/Aliquat 336 και Ethyl acetate/Aliquat 336**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής:

- Παρασκευή υγρής καλλιέργειας διαλείποντος έργου με χρήση θρεπτικού που περιέχει μελάσα ως πηγή άνθρακα και πυκνή καλλιέργεια αναερόβιας λάσπης ως πηγής μικροοργανισμών 20% v/v επί του θρεπτικού.
- Προσθήκη μίγματος οργανικού διαλύτη/ Aliquat (5% v/v), ώστε αναλογία όγκων οργανικής:υδατικής φάσης 1:1.
- Παραμονή της καλλιέργειας σε υδατόλουτρο στους 25°C με ήπια ανάδευση για 24 h.
- Τοποθέτηση κάθε μίγματος σε χοάνη εκχύλισης μέχρι πλήρη διαχωρισμό φάσεων (περίπου 60min).
- Η διαχείριση της ανακτημένης υδατικής φάσης ακολουθεί δύο πορείες:
  1. 150 ml ανακτημένης υδατικής φάσης εμβολιάζονται σε στερεές καλλιέργειες με τη μέθοδο της επίστρωσης. Μετά από μια ημέρα πραγματοποιείται οπτική παρατήρηση δημιουργίας αποικιών.
  2. Μέτρηση OD<sub>600</sub> της ανακτημένης υδατικής φάσης. Εμβόλιο της υδατικής φάσης σε φιάλη DURAN, 10% v/v επί του θρεπτικού μέσου μελάσας. Εφαρμογή ανερόβιων συνθηκών με προσθήκη μίγματος CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30:70 % v/v). Μετά από επώαση 48 h, μετράται η OD<sub>600</sub> και σύγκριση με την αρχική οπτική πυκνότητα.

#### **4.7.3 Έλεγχος τοξικότητας Aliquat 336**

Στο πειραματικό αυτό στάδιο εξετάστηκε η τοξικότητα του αντιδραστηρίου Aliquat 336 στην υδατική φάση μέσω της δημιουργίας δύο διαφορετικών δειγμάτων και της οπτικής παρατήρησης των δημιουργουμένων αποικιών σε αυτά . Πιο συγκεκριμένα η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ακόλουθη:

- Παρασκευή υγρής καλλιέργειας διαλείποντος έργου με χρήση θρεπτικού που περιέχει μελάσα ως πηγή άνθρακα και πυκνή καλλιέργεια αναερόβιας λάσπης ως πηγής μικροοργανισμών 20% v/v επί του θρεπτικού.

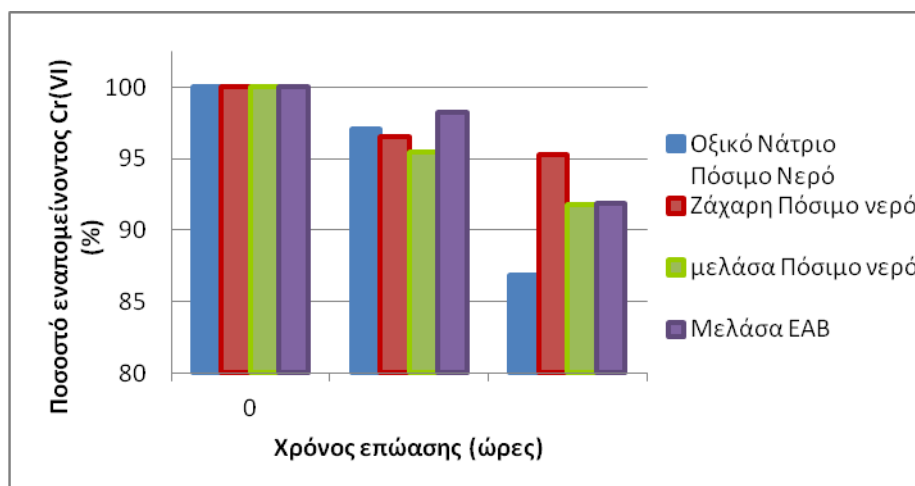
- Δημιουργία πρώτου δείγματος αποτελούμενο από 20ml υγρής καλλιέργειας, 18ml οργανικής φάσης( κηροζίνη) και 2ml σταθεροποιητή (1-εξανόλη).
- Δημιουργία δεύτερου δείγματος αποτελούμενου από 20ml υγρής καλλιέργειας ,17ml οργανικού διαλύτη, 2 ml σταθεροποιητή και 1m του αντιδραστηρίου Alíquat 336.
- Εμβολιασμός σε στερεές καλλιέργειες με την μέθοδο της επίστρωσης.
- Επώαση των τριβλίων για 48 h υπό αναερόβιες συνθήκες με χρήση AnaeroGen™ OXOID στους 25° C.
- Οπτική παρατήρηση δημιουργίας αποικιών στα δυο δείγματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 1<sup>ο</sup>Σ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

#### 5.1.1 Πειράματα με εγκλιματισμένες καλλιέργειες

Στα πλαίσια του πρώτου πειραματικού κύκλου, οι καλλιέργειες προερχόμενες από το πόσιμο νερό και την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία( ΕΑΒ), αφού αρχικά αναπτύχθηκαν με με διάφορα θρεπτικά που περιείχαν τα ίδια ιχνοστοιχεία ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) αλλά διαφορετική πηγή άνθρακα (ζάχαρη, μελάσα και οξικό νάτριο), στην συνέχεια τροφοδοτήθηκαν με 35ppm Cr(VI) στην μορφή χρωμικών ιόντων ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) και ακολούθησαν πειράματα ελέγχου αναγωγής Cr(VI). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον πίνακα 5.1 καθώς και στο διάγραμμα 5.1. Όπως φαίνεται, βέλτιστη απομάκρυνση παρατηρήθηκε για την καλλιέργεια από πόσιμο νερό με οξικό νάτριο ως πηγή άνθρακα, για την οποία η απομάκρυνση Cr(VI) ήταν της τάξης του 13%. Δεδομένου ότι οι συγκέντρωση Cr(VI) σε βιομηχανικά απόβλητα μπορεί να ξεπερνά τα 60ppm, είναι προφανές ότι η παρατηρούμενη ικανότητα αναγωγής των συγκεκριμένων καλλιεργειών δεν κρίνεται ικανοποιητική. Ωστόσο είναι αξιοσημείωτο ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) δεν παρουσίασαν τοξική δράση σε καμιά περίπτωση.



Διάγραμμα 5.1: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 35ppm, μέσω μικτών μικροβιακών καλλιέργειών.

Καλλιέργεια	Απομάκρυνση Cr(VI)	
	ppm	%
<b>Οξικό Νάτριο Πόσιμο Νερό</b>	4,71	13,14
<b>Ζάχαρη Πόσιμο Νερό</b>	1,65	4,70
<b>Μελάσα Πόσιμο Νερό</b>	2,87	8,22
<b>Μελάσα EAB</b>	2,75	8,09

Πίνακας 5.1: Απόλυτη και ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 35ppm, μέσω μικτών μικροβιακών καλλιεργειών.

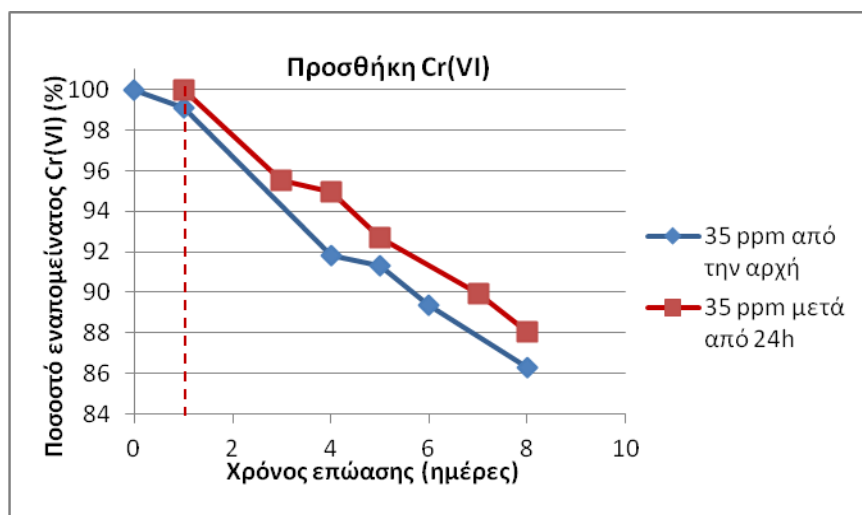
### 5.1.2 Έλεγχος ανοχής ανωτάτων ορίων Cr(VI)

Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η ανθεκτικότητα των παραπάνω μικροοργανισμών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI), πραγματοποιήθηκαν στερεές καλλιέργειες με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 50ppm και 100ppm με το εκάστοτε θρεπτικό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2. Φαίνεται ότι η συγκέντρωση 100ppm Cr(VI) είναι τοξική για όλες της καλλιέργειες προερχόμενες από πόσιμο νερό, ενώ ανεκτή για τη καλλιέργεια από την EAB.

Καλλιέργεια	Ανάπτυξη	
	50ppm	100ppm
<b>Οξικό Νάτριο Πόσιμο Νερό</b>	+	-
<b>Ζάχαρη Πόσιμο Νερό</b>	+	-
<b>Μελάσα Πόσιμο Νερό</b>	+	-
<b>Μελάσα EAB</b>	+	+

Πίνακας 5.2: . Ανάπτυξη αποικιών σε στερεό θρεπτικό μέσο με 50ppm Cr(VI) και 100ppm Cr(VI)

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου της ικανότητας αναγωγής Cr(VI) με τους μικροοργανισμούς που αναπτύχθηκαν στα τριβλία με 100ppm Cr(VI) με μικροοργανισμούς από τη ΜΕΛΑΣΑ EAB. Πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός υγρού θρεπτικού μέσου με πηγή άνθρακα τη μελάσα, και αρχική συγκέντρωση 35 ppm Cr(VI), το οποίο προστέθηκε είτε απευθείας (t=0) είτε με καθυστέρηση 24 ωρών (t=24). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.2 και τον πίνακα 5.3. Όπως φαίνεται οι εγκλιματισμένες σε 100ppm Cr(VI) καλλιέργειες παρουσίασαν αυξημένη ικανότητα αναγωγής του χρωμίου σε σχέση με την αρχική καλλιέργεια EAB\_μελάσα, χωρίς ωστόσο η καθυστερημένη έκθεση στο χρώμιο να εμφανίζει στατιστικά σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 5.2: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) από καλλιέργεια ΕΑΒ μελάσα εγκλιματισμένη σε 100ppm Cr(VI).

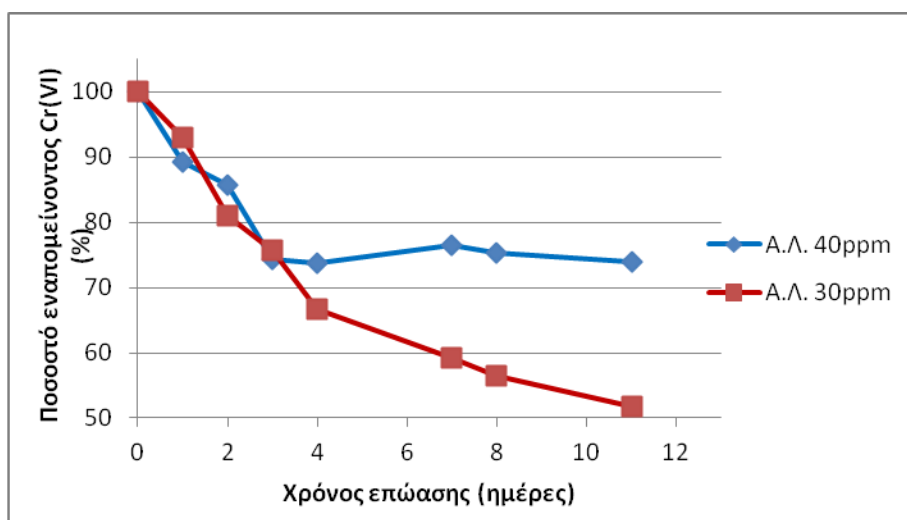
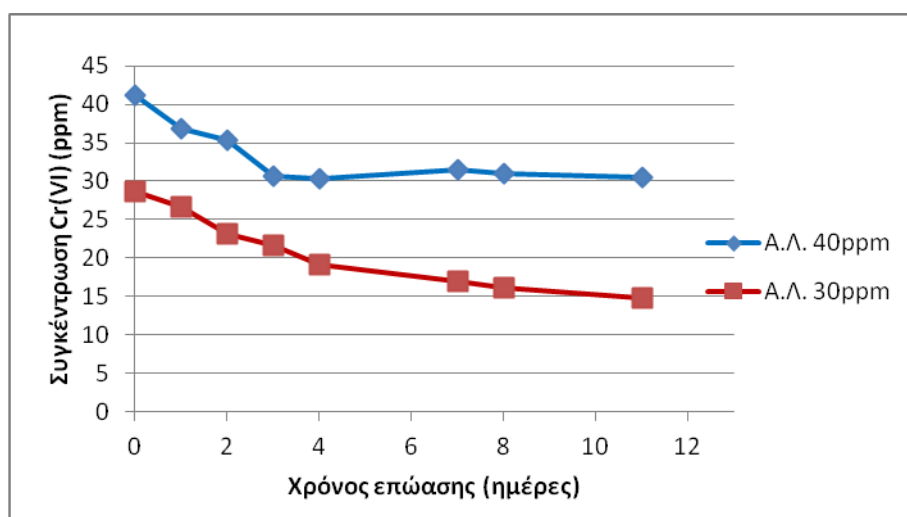
Καλλιέργεια	Απομάκρυνση Cr(VI)	
	ppm	%
Άμεση έκθεση σε Cr(VI)	4.7	13.68
Έκθεση σε Cr(VI) μετά από 24h	4.2	11.96

Πίνακας 5.3: Απόλυτη και ποσοστιαία απομάκρυνση Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 35ppm, μέσω μικτών μικροβιακών καλλιεργειών.

### 5.1.3 Πειράματα με μη εγκλιματισμένες καλλιέργειες από αναερόβια λάσπη

Πέραν των πειραμάτων με εγκλιματισμένες καλλιέργειες, πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ελέγχου με μικροοργανισμούς προερχόμενους από αναερόβια λάσπη από το βιολογικό καθαρισμό Λυκόβρυσης. Χρησιμοποιήθηκε θρεπτικό μέσο με πηγή άνθρακα τη μελάσα και αρχική συγκέντρωση Cr(VI) 30ppm και 40ppm. Ο εμβολιασμός με αναερόβια λάσπη ήταν της τάξης του 0.25%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.3 και τον πίνακα 5.4. Φαίνεται πως ο ρυθμός αναγωγής του χρωμίου είναι παρόμοιος για τις δυο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις έως και την 3<sup>η</sup> ημέρα επώασης, κατά την οποία η απομάκρυνση του χρωμίου είναι της τάξης του 25%, που αντιστοιχεί σε αναγωγή 9.5ppm Cr(VI) και 10.8ppm Cr(VI) για την καλλιέργεια των 30ppm και 40ppm αντίστοιχα. Αυτή είναι και η μέγιστη δυνατή απομάκρυνση για τις καλλιέργειες

των 40 ppm. Ωστόσο οι καλλιέργειες με 30ppm αρχική συγκέντρωση χρωμίου εξακολουθούν να αναπτύσσονται εμφανίζοντας αναγωγική ικανότητα του χρωμίου έως και την 11 ημέρα επώασης οπότε και σταμάτησε η μικροβιακή ανάπτυξη. Η συνολική απομάκρυνση χρωμίου για τις καλλιέργειες των 30ppm, προσέγγισε το 50% με παρατηρούμενη κατανάλωση 13.8ppm Cr(VI).



Διάγραμμα 5.3: Απόλυτη και ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης Cr(VI) από καλλιέργεια αναερόβιας λάσπης.

Καλλιέργεια	Απομάκρυνση Cr(VI)	
	ppm	%
<b>A.Λ. 30ppm</b>	13,8	48,3
<b>A.Λ. 40ppm</b>	10,8	26,1

Πίνακας 5.4: Απόλυτη και ποσοστιαία τελική μείωση Cr(VI) αρχικής συγκέντρωσης 30 και 40 ppm, από καλλιέργεια αναερόβιας λάσπης

## 5.2 2<sup>ο</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: ΚΥΚΛΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

### 5.2.1: Προσδιορισμός συγκέντρωσης χρωμίου

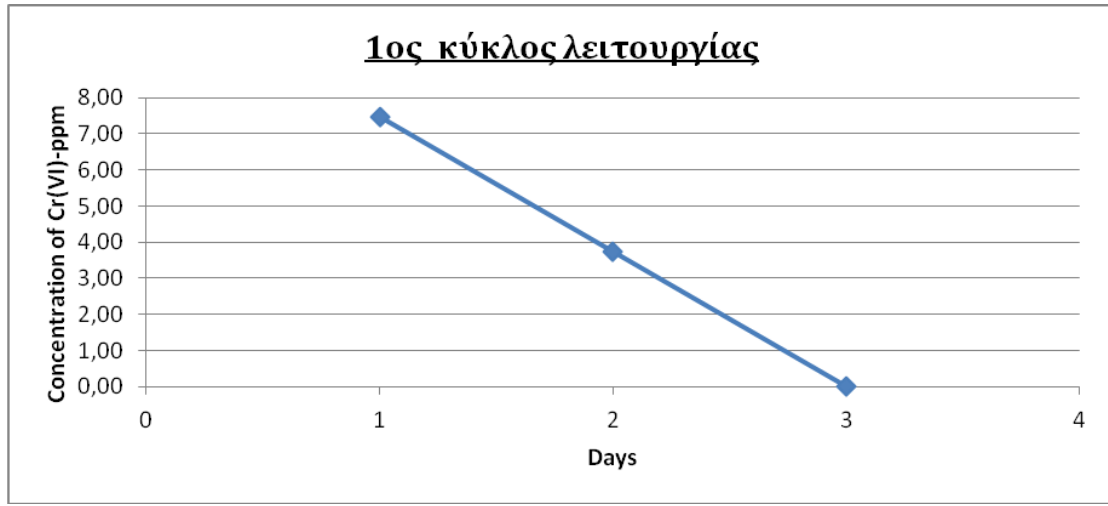
Στο 2<sup>ο</sup> στάδιο της πειραματικής διαδικασίας σχεδιάστηκε αναερόβιος βιο-αντιδραστήρας διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης, με σκοπό την ανάπτυξη της καλλιέργειας μικροοργανισμών που επιλέχθηκε από τα προκαταρκτικά πειράματα. Το ερευνητικό αντικείμενο αφορούσε τόσο τον έλεγχο της διεργασίας των ανοξικών-αναερόβιων συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας όσο και την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα με αυτό νερά. Η σταθερότητα της λειτουργίας του συστήματος παρακολουθούνταν καθημερινά μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας του pH και του DO. Επίσης, μελετήθηκε και η χρονική διακύμανση των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος όπως: η συγκέντρωση στερεών, η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου κ.α. Ο βιοαντιδραστήρας λειτουργούσε σε διαδοχικούς κύκλους τροφοδοσίας. Στο τέλος κάθε κύκλου απομακρυνόταν συγκεκριμένος όγκος από τον βιοαντιδραστήρα, στον οποίο προσθέτονταν θρεπτικό υλικό με επιθυμητή συγκέντρωση χρωμίου και ακολουθούσε εκ νέου τροφοδοσία μέχρι τελικό όγκο 2L. Οι διαδοχικοί κύκλοι λειτουργίας του βιο-αντιδραστήρα απεικονίζονται συνοπτικά παρακάτω:

#### ➤ 1<sup>ο</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

1ος κύκλος λειτουργίας				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
<b>26/2/2013</b>	1	0,122	7,46	6,26
<b>27/2/2013</b>	2	0,061	3,73	6
<b>28/2/2013</b>	3	0	0,00	5,73

Πίνακας 5.5: 1<sup>ο</sup>ς κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα



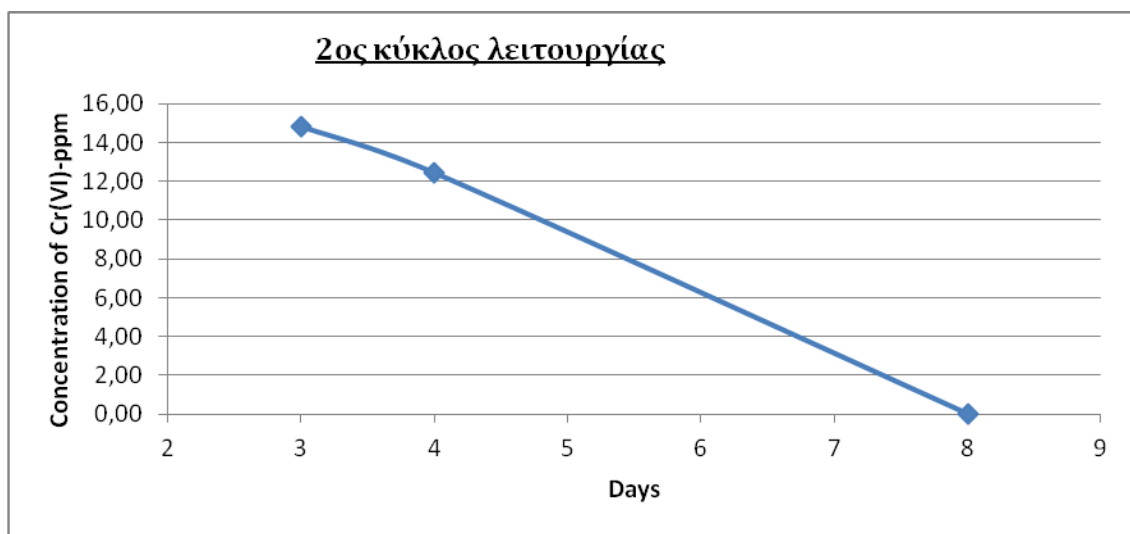


Διάγραμμα 5.4: 1<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

➤ **2<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ**

<b>2ος κύκλος λειτουργίας</b>				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
28/2/2013	3	0,242	14,8	6,22
1/3/2013	4	0,203	12,42	6,04
25/3/2013	8	0	0,00	5,5

Πίνακας 5.6: 2<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

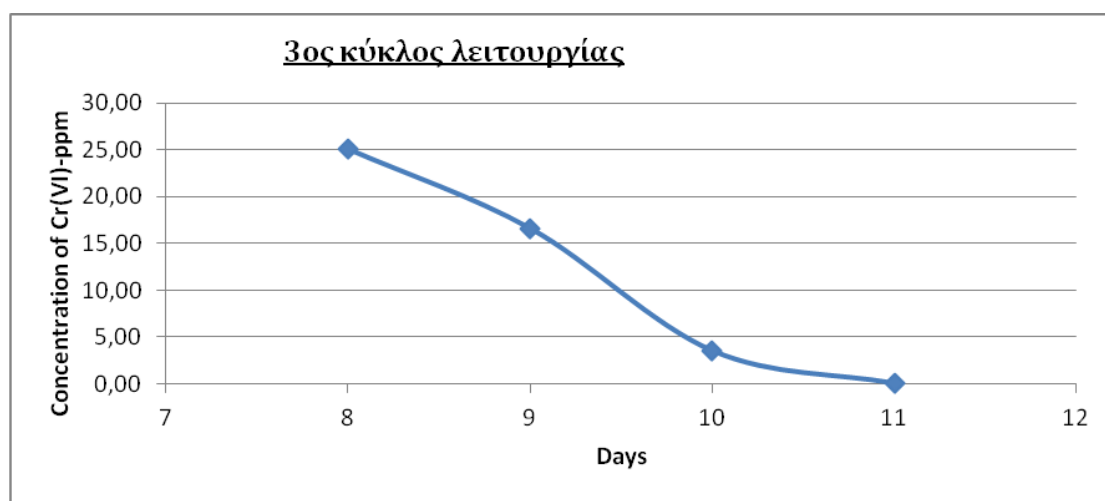


Διάγραμμα 5.5: 2<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

➤ 3<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

3ος κύκλος λειτουργίας				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
5/3/2013	8	0,41	25,08	5,98
6/3/2013	9	0,271	16,58	5,85
7/3/2013	10	0,057	3,49	5,51
8/3/2013	11	0	0,00	5,36

Πίνακας 5.7: 3<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

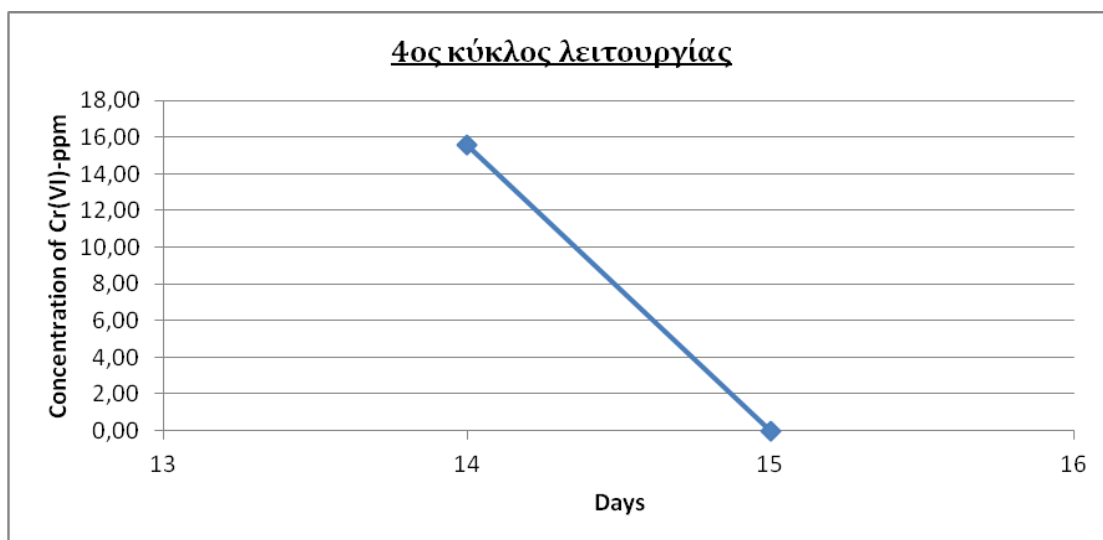


Διάγραμμα 5.6: 3<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

➤ 4<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

4ος κύκλος λειτουργίας				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
11/3/2013	14	0,255	15,60	4,73
12/3/2013	15	0	0	4,67

Πίνακας 5.8: 4<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

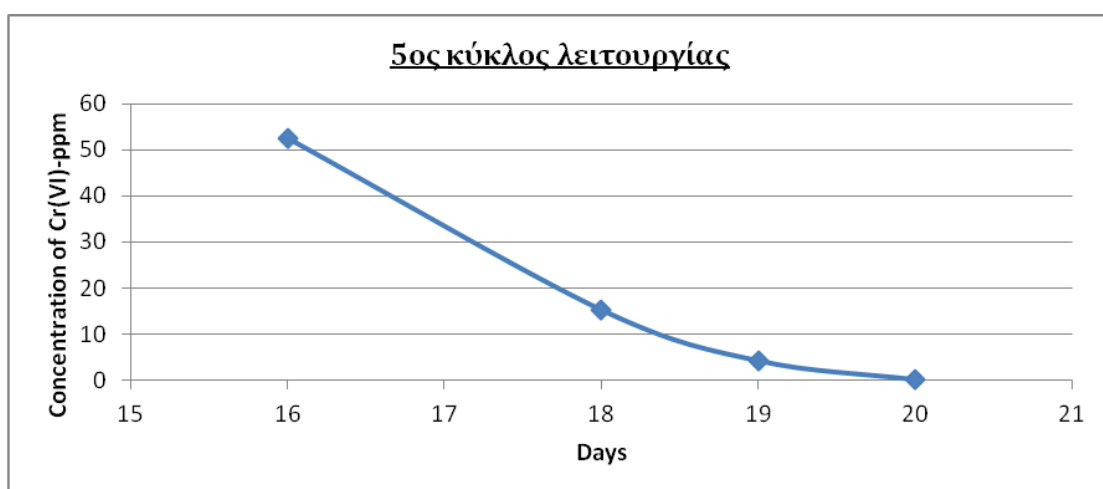


Διάγραμμα 5.7: 4<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

➤ **5<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ**

<b>5ος κύκλος λειτουργίας</b>				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
13/3/2013	16	0,859	52,54	4,73
15/3/2013	18	0,248	15,17	4,95
16/3/2013	19	0,067	4,10	4,97
17/3/2013	20	0	0,00	4,8

Πίνακας 5.9: 5<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

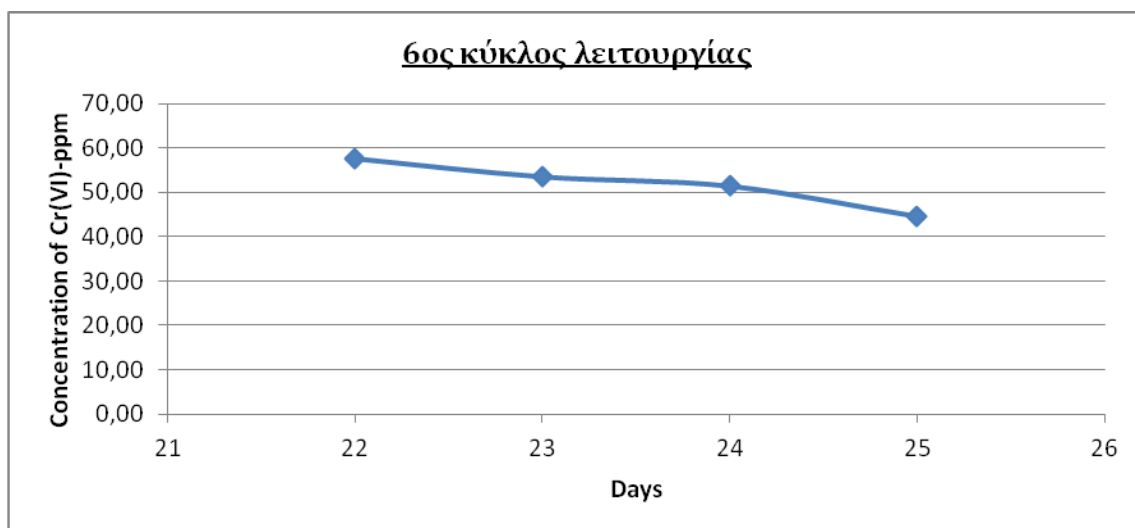


Διάγραμμα 5.8: 5<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

➤ 6<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

6ος κύκλος λειτουργίας				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
19/3/2013	22	0,941	57,56	5,85
20/3/2013	23	0,875	53,52	5,62
21/3/2013	24	0,841	51,44	5,05
22/3/2013	25	0,731	44,71	4,73

Πίνακας 5.10: 6<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα



Διάγραμμα 5.9: 6<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

➤ 7<sup>ος</sup> ΚΥΚΛΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

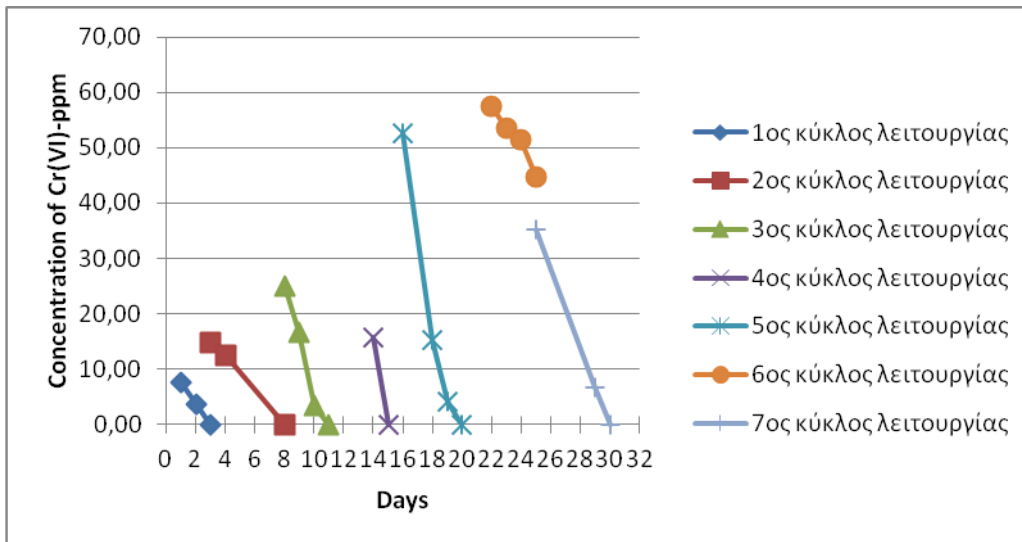
7ος κύκλος λειτουργίας				
Date	Day	Absorbance 540nm	Concentration of Cr(VI)-ppm	pH
22/3/2013	25	0,576	35,23	5,73
26/3/2013	29	0,107	6,55	4,32
27/3/2013	30	0	0	4,30

Πίνακας 5.11: 7<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα



Διάγραμμα 5.10: 7<sup>ος</sup> κύκλος λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

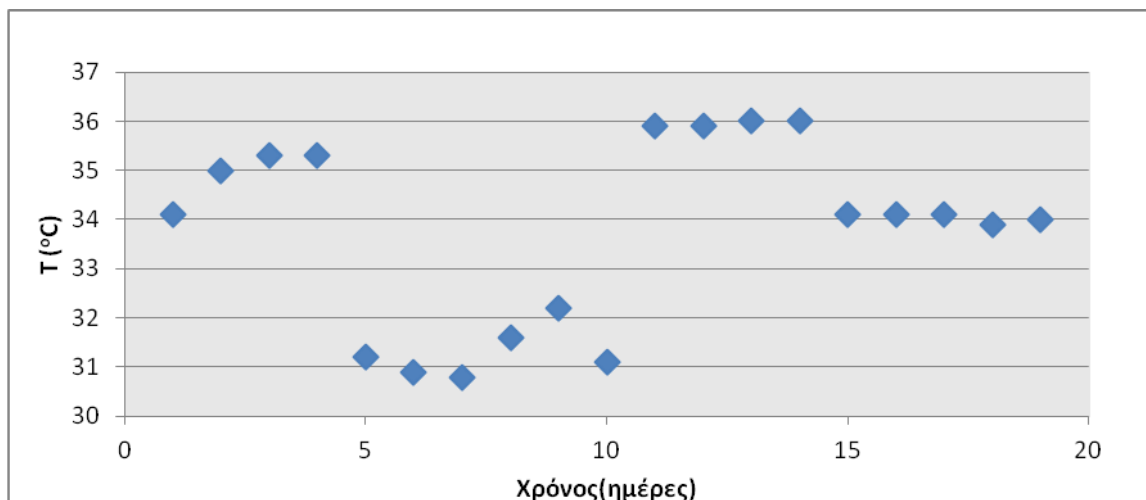
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι ο βέλτιστος ρυθμός βιολογικής αναγωγής του Cr(VI) πραγματοποιείται κατά την 16<sup>η</sup> και 17<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας του συστήματος, δηλαδή κατά τον 5<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο και ισοδυναμεί με 37,37ppm/ 2days. Αυτό ερμηνεύεται και από το γεγονός ότι απαιτείται χρόνος για τον εγκλιματισμό της βιομάζας στον βιοαντιδραστήρα. Αντίστοιχα ο μικρότερος ρυθμός παρατηρείται κατά την 3<sup>η</sup> και 4<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας του συστήματος και είναι ίσος με 2,38ppm/day, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει και την παραπάνω υπόθεση. Οι διαδοχικοί κύκλοι λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα απεικονίζονται συνολικά και στο ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 5.11). Γενικά, σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε αυξημένη ικανότητα απομάκρυνσης του μετάλλου μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα που ήταν διαφορετικό ανάλογα με τη συγκέντρωση του χρωμίου του συστήματος. Παρατηρείται όμως ότι σε πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις χρωμίου μεγαλύτερες των 50ppm ο ρυθμός αναγωγής μειώνεται λόγω της τοξικότητας του Cr(VI) στους μικροοργανισμούς (6<sup>ος</sup> πειραματικός κύκλος).



Διάγραμμα 5.11: Συγκριτικό γράφημα κύκλων λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

### 5.2.2: Προσδιορισμός θερμοκρασίας

Σκοπός της μέτρησης της θερμοκρασίας στον βιοαντιδραστήρα ήταν να διαπιστωθεί πώς επιδρά η θερμοκρασία στο ρυθμό και την απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, στην προσρόφηση και στην κατακρήμνιση του τρισθενούς, καθώς επίσης και στην μικροβιακή ανάπτυξη. Στο ακόλουθο διάγραμμα (διάγραμμα 5.12) απεικονίζεται η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 5.12: Θερμοκρασία λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου

Καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, οι τιμές της θερμοκρασίας κυμαίνονταν από 30,8°C μέχρι 36°C, ενώ η μέση θερμοκρασία του συστήματος ήταν 33,76°C.

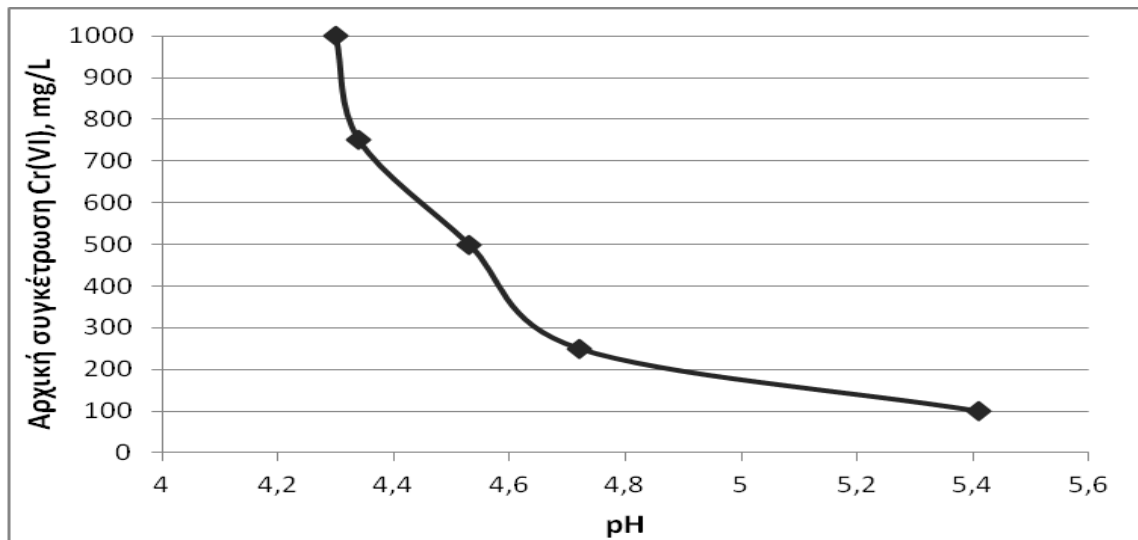
### **5.2.3: Προσδιορισμός ΡΗ**

#### **5.2.3.1: Διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στο αρχικό ΡΗ της υδατικής φάσης**

Αρχικά πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) στο αρχικό ΡΗ της υδατικής φάσης. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την κατασκευή υδατικού διαλύματος ιόντων εξασθενούς χρωμίου γνωστής συγκέντρωσης με χρήση διχρωμικού καλίου και στην συνέχεια μέτρηση του ΡΗ του υδατικού αυτού διαλύματος. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον πίνακα 5.12 και το διάγραμμα 5.13. Παρατηρούμε ότι αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) οδηγεί σε μείωση του αρχικού ΡΗ της υδατικής φάσης, με χαμηλότερη την τιμή 4,3 που παρατηρείται για αρχική συγκέντρωση χρωμίου 1000ppm.

<b>Συγκέντρωση Cr(VI), ppm</b>	<b>ρΗ</b>
100	5,41±0,005
250	4,72
500	4,53
750	4,34
1000	4,3

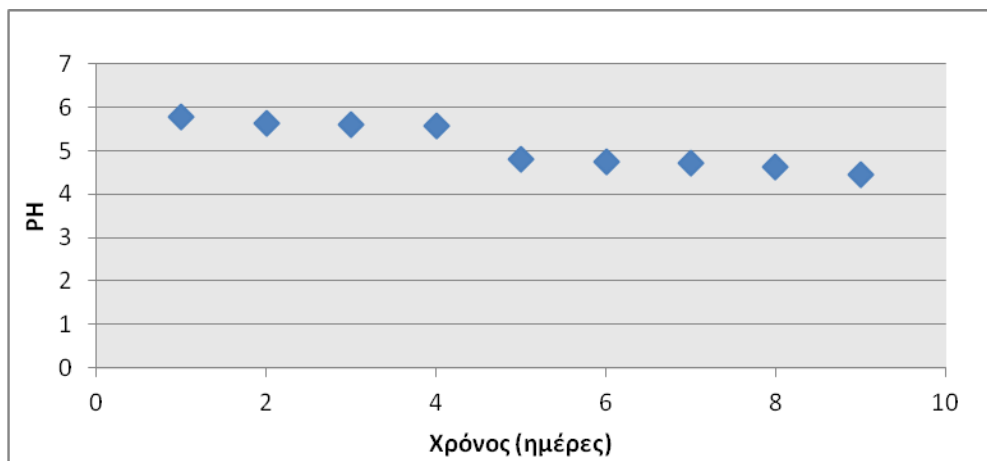
**Πίνακας 5.12. Διαμορφούμενο ρΗ υδατικής φάσης ανάλογα με τη συγκέντρωση ιόντων εξασθενούς χρωμίου**



Διάγραμμα 5.13: Επίδραση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στο αρχικό pH του υδατικού διαλύματος.

### 5.2.3.2: Χρονική διακύμανση PH

Στο διάγραμμα 5.15 παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του PH στον βιοαντιδραστήρα.



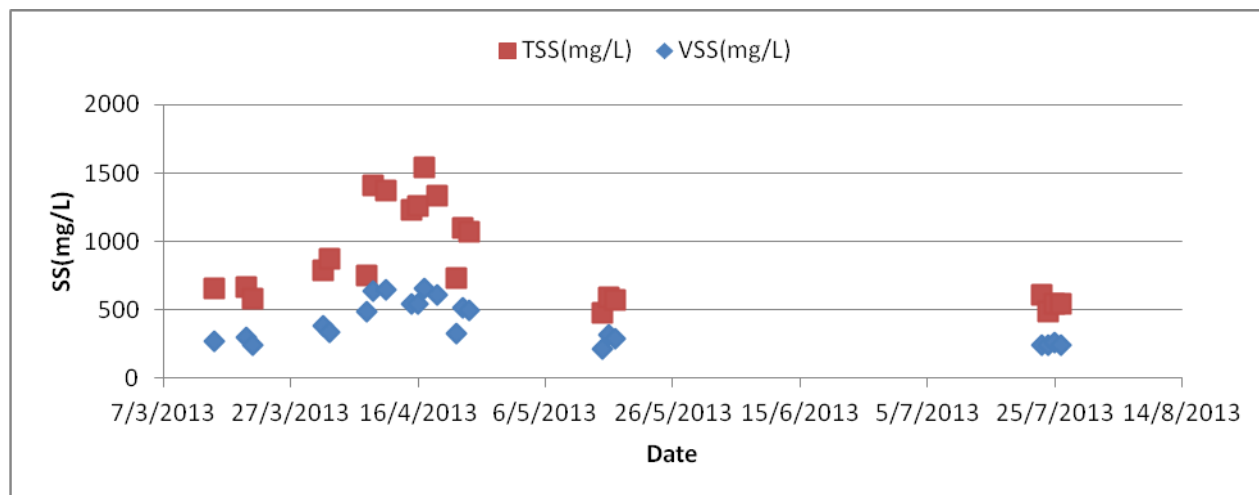
Διάγραμμα 5.15:Μεταβολή του PH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρούμε ότι οι τιμές οι οποίες είναι ιδανικές και εξασφαλίζουν την ικανοποιητική λειτουργία του συστήματος, κυμάνθηκαν μεταξύ 4,5-5,8. Παρατηρούμε επίσης μια μείωση του PH με αύξηση του χρόνου λειτουργίας του συστήματος με όλες τις τιμές να κυμαίνονται κάτω από 7. Η μέση τιμή του PH του συστήματος είναι 5,1.



#### 5.2.4: Προσδιορισμός αιωρούμενων ολικών και πτητικών στερεών

Οι καθημερινές μετρήσεις που αφορούσαν στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των πτητικά αιωρούμενων στερεών (VSS) φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα 5.16.



Διάγραμμα 5.16: Χρονική διακύμανση των TSS και VSS στον αντιδραστήρα

Ολικά αιωρούμενα στερεά (SS) χαρακτηρίζονται αυτά που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο των 0,1 μm και παραμένουν στο φίλτρο κατά τη διήθηση του δείγματος. Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών του αντιδραστήρα, ενώ η συγκέντρωσή τους επιδρά και στην αναγωγή του εξασθενούς. Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών κυμαίνονται πρακτικά από 480 έως 1540 mg/l, με μέση τιμή τα 872 mg/l. Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (που οξειδώνονται κατά την καύση των ολικών αιωρούμενων στερεών), αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στα συστήματα, καθώς αντιπροσωπεύουν την οργανική ύλη που περιέχεται στον αντιδραστήρα. Οι αντίστοιχες τιμές των ολικών πτητικών αιωρούμενων στερεών κυμάνθηκαν από 210 έως 660 mg/l, με μέσο όρο τιμών τα 400 mg/l. Στο πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται συγκεντρωτικά, οι μετρήσεις, οι μέσοι όροι και ο συντελεστής μεταβλητότητας των TSS και VSS. Σημειώνεται ότι ο συντελεστής μεταβλητότητας ορίζεται ως η κανονικοποιημένη τιμή της τυπικής απόκλισης και εκφράζεται επί τοις εκατό του μέσου όρου:  $CV = \frac{\text{τυπική απόκλιση}}{\text{μέσος όρος}} \cdot 100\%$ .

	TSS	VSS
<b>Μέσος όρος</b>	872 mg/L	400 mg/L
<b>Τυπική απόκλιση</b>	347,5	156,7
<b>Συντελεστής μεταβλητότητας CV(%)</b>	39,8%	39,1%

Πίνακας 5.13: Συγκεντρωτικά στοιχεία για TSS&VSS

### 5.3 3<sup>ο</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ: ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΦΑΣΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

#### 5.3.1 Έλεγχος τοξικότητας οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων

Η τοξικότητα του επιλεγθέντος οργανικού διαλύτη επί των μικροοργανισμών αποτελεί καθοριστικό χαρακτηριστικό για την επιτυχία ή αποτυχία ενός διφασικού συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης Cr(VI). Για το λόγο αυτό, στα πλαίσια του 3<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου εξετάστηκε η ικανότητα των μικροοργανισμών να επιβιώνουν και να αναπτύσσονται παρουσία οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων. Σημειώνεται ότι η επιλογή των κατάλληλων οργανικών διαλυτών και συμπλοκοποιητικών μέσων προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποίησε συνεργαζόμενη ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. η οποία μελέτησε τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προς σχεδιασμό διφασικού συστήματος.

#### 5.3.1.1 Πειράματα τοξικότητας μιγμάτων Χλωροφορμίου/Aliquat 336 και Ethyl acetate/Aliquat 336

Προκειμένου να ελεγχθεί η τοξικότητα των οργανικών φάσεων που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων από την υδατική φάση, δηλαδή του χλωροφορμίου/Aliquat 336 και του ethyl-acetate/Aliquat 336, πραγματοποιήθηκαν υγρές καλλιέργειες διαλείποντος έργου με θρεπτικό που περιείχε μελάσα ως πηγή άνθρακα, πυκνή καλλιέργεια εγκλιματισμένης αναερόβιας λάσπης ως πηγή μικροοργανισμών και μίγμα οργανικού διαλύτη/Aliquat 336 (5% v/v). Επιπλέον, δεν πραγματοποιήθηκε προσθήκη Cr(VI) στο θρεπτικό μέσο, ώστε να αποφευχθεί πιθανή τοξικότητα λόγω Cr(VI). Οι καλλιέργειες παρέμειναν σε υπό ανάδευση σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 25°C για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Μετά τις 24 h διαχωρίστηκαν οι δύο φάσεις και ανακτήθηκε η υδατική φάση.

Ένα κλάσμα 150ml της ανακτημένης υδατικής φάσης χρησιμοποιήθηκε για των εμβολιασμό στερεών καλλιέργειών με τη μέθοδο της επίστρωσης. Μετά από μία μέρα, πραγματοποιήθηκε οπτική παρατήρηση των τριβλίων για την ανίχνευση αποικιών. Σε κανένα από τα τριβλία στα οποία επιστρώθηκε ποσότητα από τις ανακτημένες υδατικές φάσεις δεν αναπτύχθηκαν αποικίες. Η 100% θνησιμότητα των μικροοργανισμών απέτρεψε την περαιτέρω μελέτη των ανωτέρω οργανικών φάσεων, καθώς εμφάνιζαν υψηλή τοξικότητα επί των εγκλιματισμένων μικροοργανισμών.

Προκειμένου να ελεγχθεί ότι η θνησιμότητα δεν οφειλόταν στις αερόβιες συνθήκες που επικρατούσαν κατά την επίστρωση των τριβλίων, πραγματοποιήθηκαν επίσης υγρές καλλιέργειες υπό αναερόβιες συνθήκες. Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε η ανακτημένη υδατική φάση, 10% v/v επί του θρεπτικού μέσου μελάσας. Η μετρηθείσα οπτική πυκνότητα της υδατικής φάσης OD<sub>600</sub> παρέμεινε σταθερή ακόμα και έπειτα από 48 h επώασης, υποδεικνύοντας απουσία ανάπτυξης και συνεπώς τοξικότητα.

Είναι σαφές πως η διασπορά των οργανικών διαλυτών ethyl acetate, χλωροφορμίου διαλύτη και του συμπλοκοποιητή Aliquat 336 στην υδατική φάση όπου αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί είναι τοξική. Σημειώνεται πως οι διαλυτότητες στο νερό για τα χημικά μέσα είναι: aliquat 336 → 10 g/L (20°C), χλωροφόρμιο → 8 g/L (20°C), ethyl-acetate → 8,3 g/100 mL (20°C).

### **5.3.1.2 Πειράματα τοξικότητας οργανικών διαλυτών**

Προκειμένου να ελεγχθεί εάν η τοξικότητα που παρατηρήθηκε στα προηγούμενα πειράματα οφειλόταν στον οργανικό διαλύτη, επαναλήφθηκε το πείραμα τοξικότητας χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά αποκλειστικά και μόνο τον εκάστοτε οργανικό διαλύτη χωρίς την προσθήκη οποιουδήποτε συμπλοκοποιητή. Πραγματοποιήθηκαν υγρές καλλιέργειες διαλείποντος έργου με θρεπτικό που περιείχε μελάσα ως πηγή άνθρακα, πυκνή καλλιέργεια εγκλιματισμένης αναερόβιας λάσπης ως πηγή μικροοργανισμών και ο εκάστοτε οργανικός διαλύτης. Η αναλογία υδατικής-οργανικής φάσης ήταν 1:1. Επιπλέον, δεν έγινε προσθήκη Cr(VI) στο θρεπτικό μέσο, ώστε να αποφευχθεί πιθανή τοξικότητα λόγω Cr(VI). Οι καλλιέργειες παρέμειναν σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 25°C και υπό ανάδευση για 24 ώρες. Μετά 24 h διαχωρίστηκαν οι δύο φάσεις και ανακτήθηκε η υδατική φάση.

Όπως και προηγουμένως, ένα κλάσμα 150ml της ανακτημένης υδατικής φάσης χρησιμοποιήθηκε για των εμβολιασμό στερεών καλλιέργειών με τη μέθοδο της επίστρωσης. Τα τριβλία επώαστηκαν για 48 h σε αναερόβιες συνθήκες (AnaeroGen™ OXOID) στους 35°C. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων τοξικότητας (αφορούν την οπτική παρατήρηση του σχηματισμού αποικιών στην

επιφάνεια του στερεού θρεπτικού των τριβλίων), όπως αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14, γίνεται φανερό πως το εξάνιο, το χλωροφόρμιο και το ethyl acetate είναι μη βιο-συμβατοί οργανικοί διαλύτες, όσον αφορά την εγκληματισμένη καλλιέργεια αναερόβιας λάσπης. Από τους εξεταζόμενους οργανικούς διαλύτες μόνο το επτάνιο και η κηροζίνη εμφανίζουν περιορισμένη ή έλλειψη τοξικότητας και επιτρέπουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Θεωρείται, συνεπώς, πως τα δύο αυτά οργανικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα διφασικό βιοαντιδραστήρα, όπου η υδατική φάση θα περιέχει μικροοργανισμούς προερχόμενους από αναερόβια λάσπη.

Διαλύτης	Ανάπτυξη
Εξάνιο, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-
Επτάνιο, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	+
Χλωροφόρμιο, CHCl <sub>3</sub>	-
Ethyl acetate, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-
Κηροζίνη	++

Πίνακας 5.14: Αποτελέσματα των πειραμάτων τοξικότητας των οργανικών διαλυτών.

Στη μελέτη της τοξικότητας των οργανικών διαλυτών πραγματοποιήθηκε συσχέτιση με την τιμή logP του κάθε διαλύτη. Η παράμετρος logP, που ορίζεται ως ο συντελεστής κατανομής του διαλύτη σε ισομερές σύστημα οκτανόλης-νερού, και η πολικότητα για κάθε έναν από τους μελετηθέντες διαλύτες εκτιμώνται βιβλιογραφικά ως εξής:

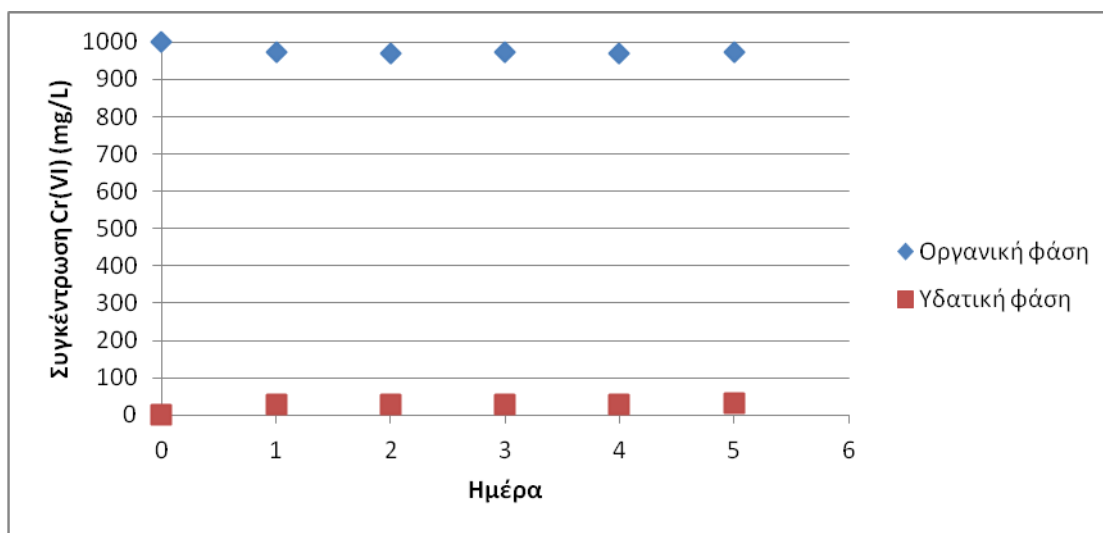
Διαλύτης	Πολικότητα	logP
Εξάνιο, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	μη πολικό	3,764-4,25
Επτάνιο, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	μη πολικό	4,275-4,76
Χλωροφόρμιο, CHCl <sub>3</sub>	Πολικό	2,01-2,24
Ethyl acetate, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Πολικό	0,66-0,711
Κηροζίνη	μη πολική	-

Πίνακας 5.15: Συντελεστής κατανομής και πολικότητα οργανικών διαλυτών

Συσχετίζοντας τις βιβλιογραφικές τιμές logP και την πολικότητα των διαλυτών με την τοξικότητά τους επί των μελετηθέντων μικροβιακών καλλιέργειών, επιβεβαιώνεται πως υψηλή πολικότητα συνεπάγεται μειωμένη τιμή logP και υψηλή τοξικότητα του διαλύτη. Διαλύτες με τιμές logP>4 κρίνονται μη τοξικοί.

### **5.3.1.3 Πειράματα τοξικότητας μίγματος Κηροζίνης/Aliquat 336 και 1-Εξανόλης**

Από τα αποτελέσματα της δεύτερης ερευνητικής ομάδας, κρίθηκε ότι η χρήση του συμπλόκου Κηροζίνη/Aliquat 336 και 1-Εξανόλη είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση των χρωμικών ιόντων από την οργανική φάση και ικανή να χρησιμοποιηθεί στο διφασικό σύστημα. Η Κηροζίνη, όπως αποδείχθηκε στην προηγούμενη υποενότητα δεν εμφάνιζε τοξικότητα για τους εγκλιματισμένους μικροοργανισμούς. Προκειμένου να ελεγχθεί η δυνατότητα λειτουργίας του διφασικού συστήματος με την ανωτέρω οργανική φάση, ο αναερόβιος αντιδραστήρας που περιγράφηκε προηγουμένως μετατράπηκε σε διφασικό με προσθήκη του μίγματος Κηροζίνης/ Aliquat 336 και 1- Εξανόλης σε αναλογία 1:1 με την υδατική φάση των οργανισμών. Στη συνέχεια στο διφασικό αντιδραστήρα προστέθηκε Cr(VI) συγκέντρωσης 1000ppm και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τόσο στην οργανική όσο και στην υδατική φάση για χρονικό διάστημα μίας εβδομάδας. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα (Διάγραμμα 5.17) πραγματοποιήθηκε άμεση μεταφορά των χρωμικών ιόντων από την υδατική φάση στην οργανική αλλά δεν παρατηρήθηκε κάποια περαιτέρω αλλαγή των συγκεντρώσεων Cr(VI) είτε στην υδατική είτε στην οργανική φάση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αδυναμία απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων από την υδατική φάση μέσω της δράσης των μικροοργανισμών. Κάθε μέρα λαμβανόταν ποσότητα από την υδατική φάση η οποία επιστρωνόταν σε στερεό θρεπτικό υλικό ώστε να ελέγχεται το ποσοστό θνησιμότητας των μικροοργανισμών. Έπειτα από 2 ημέρες επώασης των εγκλιματισμένων μικροοργανισμών με την οργανική φάση και το Cr(VI) σημειώθηκε 100% θνησιμότητα αυτών.



Διάγραμμα 5.17: Συγκέντρωση Cr(VI) στην οργανική και υδατική φάση του διφασικού συστήματος.

#### **5.3.1.4 Πειράματα τοξικότητας Aliquat 336**

Από το πείραμα που πραγματοποιήθηκε στην υποενότητα 5.3.1.3. έγινε φανερό ότι η λειτουργία του διφασικού συστήματος απέτυχε λόγω 100% θνησιμότητας των μικροοργανισμών. Αυτή η θνησιμότητα μπορεί να οφείλεται είτε στην υψηλή συγκέντρωση Cr(VI) είτε στην οργανική φάση. Προκειμένου να ελέγξουμε την τοξικότητα του συμπλόκου Κηροζίνης/ Aliquat 336 και 1-Εξανόλης κατασκευάστηκε δοκίμιο που περιείχε μόνο την οργανική φάση και μηδενική συγκέντρωση Cr(VI). Και σε αυτή την περίπτωση σημειώθηκε 100% θνησιμότητα των μικροοργανισμών κατά τη 2<sup>η</sup> μέρα επώασης τους με την οργανική φάση. Επομένως, αποδείχθηκε ότι η οργανική φάση είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς. Προκειμένου να προσδιορίσουμε το συστατικό που προκαλούσε την τοξικότητα της οργανικής φάσης επαναλήφθηκε το πείραμα τοξικότητας κατασκευάζοντας αυτή τη φορά δυο διαφορετικά δείγματα, ένα με την χρήση του Aliquat 336 και ένα χωρίς και κατόπιν οπτική παρατήρηση των δημιουργούμενων αποικιών σε αυτά. Πραγματοποιήθηκαν υγρές καλλιέργειες διαλείποντος έργου με θρεπτικό που περιείχε μελάσα ως πηγή άνθρακα, πυκνή καλλιέργεια εγκλιματισμένης αναερόβιας λάσπης ως πηγή μικροοργανισμών και κηροζίνη ως οργανικό διαλύτη, ο οποίος και δεν παρουσίαζε τοξικότητα στην υγρή καλλιέργεια όπως απεικονίζεται και στον πίνακα 5.14. Το πρώτο δείγμα αποτελούταν από 20ml υγρής καλλιέργειας, 18ml οργανικής φάσης και 2ml σταθεροποιητή (1-εξανόλη), ενώ το δεύτερο από 20ml υγρής καλλιέργειας, 17ml οργανικού διαλύτη, 2 ml σταθεροποιητή και 1ml του αντιδραστηρίου Aliquat 336. Τα δυο δείγματα

παρέμειναν σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 25°C και υπό ανάδευση για 48 ώρες. Μετά από 48 ώρες διαχωρίστηκαν οι δύο φάσεις και ανακτήθηκε η υδατική φάση.

Ένα κλάσμα 150μl της ανακτημένης υδατικής φάσης χρησιμοποιήθηκε για των εμβολιασμό στερεών καλλιιεργειών με τη μέθοδο της επίστρωσης. Τα τριβλία επωάστηκαν για 48 h σε αναερόβιες συνθήκες (AnaeroGen™ OXOID) στους 25°C.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τοξικότητας έδειξαν ότι παρατηρείται ανάπτυξη της καλλιέργειας στο δείγμα απουσία Aliquat 336 (Εικόνα 5.1), ενώ δεν παρατηρείται το ίδιο στο δεύτερο δείγμα που περιέχει τον συμπλοκοποιητή (Εικόνα 5.2). Έτσι αποδεικνύεται και η τοξικότητα του Aliquat 336 στην υγρή καλλιέργεια.



Εικόνα 5.1: Απόδειξη τοξικότητας Aliquat 336 στην υγρή καλλιέργεια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### 6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο τη μελέτη και τον προσδιορισμό των βέλτιστων βιολογικών χαρακτηριστικών ενός διφασικού συστήματος για βιοτεχνολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά απόβλητα. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, την εκτέλεση των τριών πειραματικών κύκλων (Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>) και την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα, σχόλια, παρατηρήσεις:

- ❖ Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει στροφή στη μελέτη βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας καθώς παρουσιάζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα και είναι οικονομικότερες. Ωστόσο, συγκεντρώσεις πάνω από το όριο αντοχής της χρησιμοποιούμενης βιομάζας παρεμποδίζουν τους μικροοργανισμούς να δράσουν, ώστε να επιτύχουν αναγωγή, βιοσυσσώρευση ή βιορόφηση του Cr(VI).
- ❖ Το πρόβλημα αυτό μπορούν να επιλύσουν οι διφασικοί βιοαντιδραστήρες (TRPBs), οι οποίοι μέχρι σήμερα έχουν δοκιμαστεί στη βιοτεχνολογική επεξεργασία τοξικών υδρόφοβων οργανικών ενώσεων (ξενοβιοτικών ουσιών), όπως βενζένιο, τολουένιο, φαινόλες, ξυλένιο, PAHs κ.α. Το πλεονέκτημά των TRPBs είναι πως κατανέμουν την τοξική ένωση μεταξύ της υδατικής και μίας οργανικής φάσης, οπότε οι μικροβιακοί πληθυσμοί του υδατικού μέσου εκτίθενται μόνο σε περιορισμένες συγκεντρώσεις της ένωσης, την οποία και μεταβολίζουν επιτυχώς. Από την οργανική φάση, η ένωση επανεκχυλίζεται σταδιακά προς το υδατικό μέσο, ώστε κάθε φορά να μεταβολίζεται από τους μικροοργανισμούς. Καμία αναφορά δεν υπάρχει μέχρι σήμερα, για χρήση διφασικών βιοαντιδραστήρων στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν Cr(VI).
- ❖ Η απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν άκρως ικανοποιητική καθώς εμφάνισε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.
- ❖ Τα αναερόβια συστήματα βιολογικής επεξεργασίας είναι απλά στην κατασκευή και στη λειτουργία τους ενώ στο μεγαλύτερο βαθμό τους μπορεί να αυτοματοποιηθεί η λειτουργία τους.
- ❖ Τα αναερόβια συστήματα βιολογικής επεξεργασίας παρουσιάζουν, επίσης, χαμηλό κόστος λειτουργίας καθώς δε διαθέτουν ενεργοβόρες



τεχνικές, δεν απαιτούν αερισμό, ενώ για τη τροφοδοσία τους δε χρησιμοποιείται ακριβό υπόστρωμα.

- ❖ Από τα αποτελέσματα του 1<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου προέκυψε πως η εγκλιματισμένη μικτή καλλιέργεια που προήλθε από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρησης, παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά αναγωγής και κατ'επέκταση είναι αυτή που χρησιμοποιείται τελικά για την ανάπτυξη του διφασικού συστήματος απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων.
- ❖ Συγκρίνοντας όλους τους αντιδραστήρες που μέχρι τώρα λειτούργησαν πάνω στον συγκεκριμένο τομέα (βιολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου) διαπιστώθηκε ότι τόσο τα αναερόβια συστήματα όσο και τα ανοξικά-αναερόβια συστήματα επιτυγχάνουν εξαιρετικές απομακρύνσεις εξασθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους.
- ❖ Με βάση τα αποτελέσματα του 2<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου διαπιστώθηκε ότι ο βέλτιστος ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) από τον μικροβιακό πληθυσμό, παρουσιάστηκε κατά την 16<sup>η</sup> και 17<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας του συστήματος και είναι ίσος με 37,4 ppm/2 days . Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της αλλής ερευνητικής ομάδας του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, τα οποία και απέδειξαν ότι σε χρόνο επαφής των δύο φάσεων 1 h, η συγκέντρωση των ιόντων Cr(VI) που επανεκχυλίζονται στην υδατική φάση είναι περίπου 9 mg/L, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός των φυσικοχημικών και βιολογικών δυνατοτήτων του αντιδραστήρα θα οδηγήσει σε ταχεία αναγωγή του Cr(VI) προς Cr(III).
- ❖ Από τα αποτελέσματα του 2<sup>ου</sup> πειραματικού κύκλου αποδεικνύεται ότι η συγκέντρωση του χρωμίου στην είσοδο επηρεάζει σημαντικά το χρόνο εγκλιματισμού των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου στην είσοδο προκαλεί και αύξηση του χρόνου εγκλιματισμού της καλλιέργειας. Ωστόσο, σε όλες τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που μελετήθηκαν μετά τον χρόνο εγκλιματισμού παρατηρήθηκε αυξημένη ικανότητα απομάκρυνσης του χρωμίου.
- ❖ Από τα πειράματα τοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν στον 3<sup>ο</sup> πειραματικό κύκλο προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:
  - Από την εκτέλεση του 3<sup>ου</sup> Πειραματικού Κύκλου, προέκυψε ότι η καταλληλότερη οργανική φάση για τον προς σχεδιασμό βιοαντιδραστήρα αποτελείται από Κηροζίνη και το άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου, Aliquat 336, ως συμπλοκοποιητή. Ο προσδιορισμός στηρίχθηκε σε δύο κριτήρια: 1. Την ικανότητα του οργανικού μέσου να απομακρύνει σε μεγάλο ποσοστό υψηλή συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου και 2. Τη χαμηλή τοξικότητα του διαλύτη επί των μικροοργανισμών, που θα εξασφαλίζει την ανάπτυξη και

αποδοτική δράση των μικροοργανισμών κατά τη λειτουργία του διφασικού βιοαντιδραστήρα. Η βιοσυμβατότητα, και το χαμηλό κόστος είναι κριτήρια που ικανοποιούνται από την κηροζίνη.

- Με βάση τα αποτελέσματα του 3<sup>ου</sup> Πειραματικού Κύκλου, η προσδιορισθείσα οργανική φάση αποτελείται από κηροζίνη 85% v/v, Aliquat 336 5% v/v, εξανόλη 10% v/v.
- Η παραπάνω οργανική φάση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί τελικά για το σχεδιασμό του διφασικού συστήματος λόγω της υψηλής τοξικότητας που παρουσίασε ο συμπλοκοποιητής Aliquat 336.
- ❖ Ως τελικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η χρήση ανοξικού – αναερόβιου αντιδραστήρα πλεονεκτεί των άλλων συστημάτων για τους παρακάτω λόγους:
  - Χαμηλό λειτουργικό κόστος, καθώς δεν εφαρμόζονται ενεργοβόρες διεργασίες, όπως είναι ο αερισμός.
  - Η λειτουργία του είναι απλή και δύναται κατά ένα μεγάλο ποσοστό να αυτοματοποιηθεί, εξασφαλίζοντας την ακόμα πιο εύχρηστη εφαρμογή του.
  - Επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.
  - Απομακρύνεται η ποσότητα νιτρικών που υπάρχουν στα υπόγεια νερά ώστε οδηγούμαστε τελικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
  - Επιτυγχάνει ικανοποιητική απομάκρυνση ολικού χρωμίου η οποία μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω με χρήση αμμοδιυλιστηρίου.

## **6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

Η παρούσα εργασία αποτελεί ένα πρώτο βήμα προς τον σχεδιασμό του διφασικού συστήματος βιοτεχνολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Για την επίτευξη του τελικού στόχου απομένουν πολλά στάδια. Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα περιλαμβάνουν:

- ❖ Διερεύνηση της λειτουργίας του συστήματος σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος τιμών για να διαπιστωθεί αν η θερμοκρασία επηρεάζει την απόδοση των συστημάτων.
- ❖ Πραγματοποίηση περισσότερων δοκιμών ώστε να διερευνηθεί η μείωση του υποστρώματος ή ακόμα και χρήση διαφορετικού υποστρώματος (φθηνότερο) χωρίς όμως να επηρεάσει την απόδοση των συστημάτων.
- ❖ Διερεύνηση της λειτουργίας του συστήματος σε ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για να διαπιστωθεί αν επηρεάζεται η απόδοση των συστημάτων.
- ❖ Απομόνωση και διερεύνηση του είδους και της ταυτότητας του μικροοργανισμού που είναι υπεύθυνο για την αναγωγή του εξασθενούς

χρωμίου σε τρισθενές. Επιπλέον κρίνεται σκόπιμο να μελετηθούν περαιτέρω οι μηχανισμοί που διαθέτει ο συγκριμένος μικροοργανισμός για να αποκαλυφθεί ο τρόπος με τον οποίο μπορεί ο μικροοργανισμός και απομακρύνει το χρώμιο.

- ❖ Προσθήκη και μελέτη διωλιστηρίου για την κατακράτηση του σωματιδιακού τρισθενούς στην έξοδο, άρα και την βελτίωση ως προς την απομάκρυνση ολικού χρωμίου.
- ❖ Λειτουργία του τελικού διφασικού βιοαντιδραστήρα, καταγραφή των λειτουργικών δυνατοτήτων του και σύγκριση του ρυθμού αναγωγής Cr(VI) σε σχέση με απλό βιολογικό σύστημα μίας (υδατικής φάσης).
- ❖ Διερεύνηση του τρόπου προσδιορισμού της συγκέντρωσης Cr(VI) στην οργανική φάση του διφασικού βιοαντιδραστήρα. Έλεγχος του ισοζυγίου χρωμίου στο σύστημα.
- ❖ Τη διεξοδική εξέταση της κινητικής που ακολουθεί η επανεκχύλιση των ιόντων χρωμίου από την οργανική φάση στο υδατικό μέσο που περιέχει το θρεπτικό υλικό. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί και ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για να «αποφορτιστεί» πλήρως μία οργανική φάση που περιέχει 1000 mg Cr(VI)/L
- ❖ Τον έλεγχο του χρονικού διαστήματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο οργανικός διαλύτης, χωρίς να επηρεάζεται η κατανομή του Cr(VI) μεταξύ των δύο φάσεων.
- ❖ Μελέτη της επίδρασης βασικών λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος (pH, T κ.α.) στην απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου και στην ανάπτυξη των κυττάρων στον βιοαντιδραστήρα.
- ❖ Σχεδιάσμος και παρακολούθηση πρότυπου διφασικού συστήματος υγρού:στερεού για την βιοτεχνολογική απομάκρυνση Cr(VI) από αποβλήτα με υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. [Ηλεκτρονικό] [www.wikipedia.gr](http://www.wikipedia.gr).
2. [Ηλεκτρονικό] [www.webelements.com](http://www.webelements.com).
3. J.Kotas, Z.Stasicka. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*. 1999.
4. Wielinga B., M.M, Mizuba C.M, Hansel S., Fendorf. Environmental science and technology . 2001, Τόμ. 35.
5. [Ηλεκτρονικό] [www.sciencephoto.com/media/460725/enlarge](http://www.sciencephoto.com/media/460725/enlarge).
6. [Ηλεκτρονικό] [tinanantsou.blogspot.gr/2011/05/blog\\_post\\_30.html](http://tinanantsou.blogspot.gr/2011/05/blog_post_30.html).
7. [Ηλεκτρονικό] [www.environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html](http://www.environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html).
8. *Chromium (VI) Handbook*. Guertin J., Jacobs J.A., Avakian C. P. s.l. : CRC Press, 2005.
9. [Ηλεκτρονικό] [www.chemwiki.ucdavis.edu](http://www.chemwiki.ucdavis.edu).
10. [Ηλεκτρονικό] [chemed.chem.purdue.edu](http://chemed.chem.purdue.edu).
11. [Ηλεκτρονικό] [www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_cr6.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm).
12. [Ηλεκτρονικό] [www.chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic Chemistry](http://www.chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic%20Chemistry).
13. . Jacek Namiesnik, Anna Rabajczyk. Speciation Analysis of Chromium in Environmental Samples. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2012.
14. J.V. Smith, Definition of a zeolite, *Zeolites* 4(4) (1984) 309-310
15. D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International mineralogical association, commission on new minerals and mineral names, *Can. Miner.* 35(6) (1997) 1571-1606.
16. A.M. Yusof, N.A. Malek, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMAmodified zeolite Y, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1019-1024.
17. [Ηλεκτρονικό] <http://www.icdacr.com>
18. Baldi, F., Vaughan, A.M. & Olson, G.J. 1990 Chromium (VI) resistant yeast isolated from a sewage treatment plant receiving tannery wastes. *Applied and Environmental Microbiology* 56, 913 – 918

19. Mohan D, Pittman J. C. U., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* 137: 762 – 811
20. Tadesse I., Isoaho S. A., Green F. B., Puhakka J. A., 2006. Lime enhanced chromium removal in advanced integrated wastewater pond system. *Bioresource Technology* 97: 529 – 534
21. Xia L, Akiyama E, Frankel G, McCreery R: "Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings - Equilibrium aspects of Cr-VI concentration", *Journal of the Electrochemical Society*, 147:2556-2562, 2000.
22. Barnhart, Joel. "Occurrence, Uses and Properties of Chromium". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1997, Vol.26, No.1.
23. Jessica E. Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowski. *Industrial Mineral and Rocks: Commodities, Markets and Uses, 7th edition, SME, 2006*. s.l.: SME, 2006. 7η έκδοση.
24. [Ηλεκτρονικό] [www.orgsyn.org](http://www.orgsyn.org)
25. Shanker A., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., (2005). "Chromium toxicity in plants", *Environmental International*, Vol. 31, Issue 5, 739 753.
26. Πασχαλάκης Π., «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
27. Stanin F., Pirmnie M., (2004). The transport and the fate of Cr(VI) in the environment, CRC Press, L1608\_C05, 161-212.
28. Taylor O.C., (1997). "In-situ Reduction of Hexavalent Chromium by Electroremediation with Ferrous Iron", Master of Science, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Mechanical Engineering Department.
29. Kimbrough David Eugene Cohen, Winer Yoram, Creelman Arthur M., Mabuni Lynn, Clayton (1999). «A Critical Assessment of Chromium in the Environment», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
30. Francoise C. Richard, Alain C. M. Bourg. "Aqueous Geochemistry of Chromium: A review". *Wat. Res.* 1991, Vol.25 No.7.
31. Bartlett, Richmond J. "Chromium Cycling in Soils and Water: Links, Gaps and Methods". *Environmental Health Perspective*. 1991, Vol.92, No.1.

32. [Ηλεκτρονικό] <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>.
33. INCHEM, (1988). International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM", Geneva.
34. OSHA (Occupational Safety and Health Administration), "Health Effects of Hexavalent Chromium"
35. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2000). Toxicological profile for chromium. US department of Health and Human Services, Atlanta, US.
36. Xu Xiang-Rong, Li Hua-Bin, Li Xiao-Yan, Gu Ji-Dong, 2004. Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solutions. *Chemosphere* 57: 609 –613
37. Cervantes C., Campos – Garcia J., 2007. Reduction and efflux of chromate by bacteria. *Molecular Bacteriology of Heavy Metals*. In: Nies D. H., Silver S. (Eds). Springer – Verlag, Berlin, 407 – 420
38. Hodges N. J. Adam B., Lee A. J., Cross H. J., Chipman J. K., 2001. Induction of DNA-strand breaks in human peripheral blood lymphocytes and A549 lung cells by sodium dichromate: association with 8-oxo-2-deoxyguanosine formation and interindividual variability. *Mutagenesis* 16(6): 467 – 474
39. De Flora S., 2000. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. *Carcinogenesis* 21: 533 – 541
40. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2008). Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity, U.S. Department OF Health and Human Services.
41. Τέττας Κ., (2012). Γηγενές Χρώμιο στο υπόγειο νερό της χώρας με έμφαση στη λεκάνη απορροής του Ασωπού ποταμού, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- 42.[Ηλεκτρονικό] [www.messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html](http://www.messapiagaia.blogspot.gr/2009/11/blog-post.html)
43. Cheryl Pellerin, Susan M. Booker, Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight, *Environmental Health Perspectives* Vol. 108 (9) (2000).
44. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Statement, July 1989.

45. Μιχαήλ Λεοτσινίδης, Επίπεδα Συγκεντρώσεων Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, στα μαλλιά πληθυσμού ημιαστικής περιοχής της Β.Δ. Πελοποννήσου, Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1989.
- 46.[Ηλεκτρονικό] <http://www.alergy.org>
- 47.[Ηλεκτρονικό] <http://www.chem.uoa.gr>
48. Λαούδη Ι., (2011). Αποτίμηση του Κόστους Ρύπανσης των Νερών της Λεκάνης του Ασωπού με τη Μέθοδο της Αποτρεπτικής Συμπεριφοράς, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
49. Velma V., Vutukuru S., Tchounwou P., (2010). Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review, National Library of Medicine.
- 50.[Ηλεκτρονικό].[http://www.osha.gov/Publications/OSHA-3373-hexavalent chromium.pdf](http://www.osha.gov/Publications/OSHA-3373-hexavalent_chromium.pdf)
51. Cervantes C., Silver S., 1992. Plasmid Chromate Resistance and Chromate Reduction. *Plasmid* 27: 65 – 71
52. Mojdeh Owland, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud, Saeid Baroutian. "Removal of hexavalent chromium-Contaminated water and wastewater: A review". *Water Air Soil Pollution*. 2008, DOI 10.1007.
53. Γ., Μαρκαντωνάτος. *Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων*. Αθήνα : s.n., 1990.
54. G. Pugazhenthii, S. Sachan, N. Kishore, A. Kumar, Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling. *Journal of Membrane Science*, 254(1-2) (2005) 229-239.
55. M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater: review article, *A, J. Chem.* 4 (2011) 361-377.
56. APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. 1999. 20.
57. Wang Y.T. and Shen H., (1997). Modelling Cr(VI) reduction by pure bacteria cultures, *Water Res.* 31, 727-732.
58. Camargo F.A.O., Okeke B.C., Bento F. M., Frankenberrger W.T., (2005). Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate. *Applied soil ecology*, 29, 193-202.

59. Singh R., Kumar A., Kirrolia A., Kumar R., Yadav N., Bishnoi N. R., Lohchab R. K., (2011). "Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study", *Bioresource Technology* 102 , 677–682
60. Ramirez – Diaz M. I., Diaz – Perez C., Vangas E., Riveros – Rosas H., Campos – Garcia J., Cervantes C., 2007. Mechanisms of bacterial resistance to chromium compounds. *Biomaterials* Accepted 25 September 2007
61. K.H.Cheng, Ji-Dong Gu. "Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review". *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2007, Vol.59, Issue 1.
62. Pal PK, Hanajima R, Gunraj CA, Li J-Y, Wagle-Shukla A, Mogante F, and Chen R., (2005). Effect of low frequency repetitive transcranial magnetic stimulation on interhemispheric inhibition. *J Neurophysiol* 94: 1668–1675.
63. Shen H., Wang Y.T., (1994). "Biological reduction of chromium by E. Coli", *J. Environ. Eng.* 120, 560 - 572.
64. Y. Chen, G. Gu, "Short-term batch studies on biological removal of chromium from synthetic wastewater using activated sludge biomass, *Bioresour*". *Technol.* 96 , 1722–1729, 2005.
65. Chirwa E. N., Wang Y. T., 1997. Hexavalent chromium reduction by *Bacillus sp.* in a packed bed bioreactor. *Environ. Sci. Technol.* 31(5): 1446 – 1451
66. Rashmi Sanghi, Nalini Sankararamkrishnan, Bakul C. Dave. "Fungal bioremediation of chromates: Conformational changes of biomass during sequestration, binding and reduction of hexavalent chromium ions". *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Vol.164.
67. Can Chen, Jianlong Wang. "Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*". *Environmental Biotechnology*. 2007, Vol.74.
68. A.I. Zouboulis, M.X. Loukidou, K.A. Matis. "Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils". *Process Biochemistry*. 2004, Vol.39.
69. T.Srinath, T.Verna, P.W.Ramteke, S.K.Garg. "Chromium(VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria". *Chemosphere*. 2002, Vol. 48.
70. B.Preetha, T. Viruthagiri. "Bioaccumulation of chromium(VI), copper(II) and nickel(II) ions by growing *Rhizopus arrhizus*". *Biochemical Engineering Journal*. 2007, Vol. 34.
71. Y.Xing, X. Chen, D. Wang, Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr (VI) from wastewater. *Environmental Science and Technology*, 41(4) (2007) 1439-1443.



72. Tschobanoglous G., 1995. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. MetCalf & Eddy, 4th Edition, Inc. McGraw – Hill, New York
73. Τραγανίτης & Σκουμπούρης, 1995. Οδηγός Λειτουργίας Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων
74. Madoni P., (1994a) Sludge Biotic Index [SBI] for the Evaluation of the Biological Performance of Activated Sludge Plants Based on the Microfauna Analysis. *Wat. Res.* 28(1): 67 – 75.
75. Madoni P., Davoli D., Chierici E., 1993. Comparative analysis of the activated sludge microfauna in several sewage treatment works. *Wat. Res.* 27: 1485 – 1491
76. Reynolds T. D., Richards P. A., 1996. Unit Operations and Process in Environmental Engineering, 2nd Edition, PWS Publishing Company
77. Jenkins D., Richard M. G., 1993. Manual of the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. 2nd Edition. Lewis Publishers
78. Καμακαμίδου Β., 2002. Βιοκοινωνίες μικροοργανισμών ως Δείκτες Αξιολόγησης Μονάδων Επεξεργασίας Λυμάτων. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
79. Merian E. (1991) *Metals and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*. VCH Publications, USA, σελ. 853-878.
80. Angelidis M.O. (1995) The impact of urban effluents on the coastal marine environment of Mediterranean islands. *Water Sci. Technol.* 32, 85-94.
81. Aloupi M., Angelidis M.O. and Scoullou M. (2000) Spatial and temporal variability of composition of urban effluents in the island of Lesbos, Greece. *Environment International* 26, 29-35.
82. Wakatsuki T. (1995) Metal oxidoreduction by microbial cells. *J. Ind. Microbiol.* 41, 169-177.
83. Hughes M.N. and Poole R.K. (1989) *Metals and Microorganisms*. Chapman-Hall, London. U.K., σελ. 1-38, 253-302.
84. Bruins M.R., Kapil S. and Oehme F.W. (2000) Microbial resistance to metals in the environment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 45, 198-207.
85. Su M.C., Cha D.K and Anderson P.R. (1995) Influence of selector technology on heavy metal removal by activated sludge: Secondary effects of selector technology. *Water Res.* 29, 971-976.
86. Dutka B.J. and Bitton G. (1986) *Toxicity testing using microorganisms, vol II*, CRC Press, Florida, USA.
87. Lester J.N. (1987) *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes: sources, analysis and legislation*. CRC Press, Florida, σελ. 32-59.

88. Shafer M.M., Overdier J.T. and Armstrong D.E. (1998) Removal, partitioning and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 630-641.
89. Nelson P.O., Chung A.K. and Hudson M.C. (1981) Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. *J. Water Pollut. Control Fed.* 53, 1323-1333.
90. Cheng M.H., Patterson J.W. and Minear R.A. (1975) Heavy metals uptake by activated sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 362-376.
91. Lisa D. Collins, Andrew J. Daugulis. "Biodegradation of phenol at high initial concentrations in two-phase partitioning batch and fed-batch bioreactors". *Biotechnology and bioengineering* . 1996, Vol.55, No.1.
92. Daugulis, Andrew J. "Two-phase partitioning bioreactors: a new technology platform for destroying xenobiotics". *TRENDS in Biotechnology*. 2001, Vol.19, No.11.
93. Yogita Sardesai, Saroj Bhosle. "Tolerance of bacteria to organic solvents". *Research in Microbiology*. 2002, Vol. 153.
94. Tareq Abu Hamed, Emine Bayraktar, Ulku Mehmetoglu, Tanju Mehmetoglu. "The biodegradation of benzene, toluene and phenol in a two-phase system". *Biochemical Engineering Journal*. 2004, Vol. 19.
95. Sung-Ho Yeom, Andrew J. Daugulis. "Benzene degradation in a two-phase partitioning bioreactor by *Alcaligenes xylosoxidans* Y234". *Process Biochemistry*. 2001, Vol.36.
96. M. D. Baumann, A. J. Daugulis , P. G. Jessop. "Phosphonium ionic liquids for degradation of phenol in a two-phase partitioning bioreactor". *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2005, Vol. 67.

