



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)

ΜΑΛΑΒΕΤΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΛΥΜΠΕΡΑΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2015

Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο :ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ.....	9
1.1 Εισαγωγή.....	9
1.2 Ιδιότητες Χρωμίου.	10
1.2.1 Φυσικές Ιδιότητες	10
1.2.2 Χημικές Ιδιότητες.....	12
1.3 Ατομική Δομή και Ισότοπα Χρωμίου (Cr).....	13
1.3.1 Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου(Cr).....	13
1.3.2 Σταθερά και Ραδιενεργά Ισότοπα.....	16
1.4 Χρήσεις χρωμίου.....	18
1.5 Περιβαλλοντική χημεία του χρωμίου.....	20
1.6 Χρώμιο στο Περιβάλλον.....	23
1.6.1 Προέλευση και επίπεδα Χρωμίου στην φύση.....	23
1.6.2 Το Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα.....	24
1.6.3 Το Χρώμιο στα Υδατικά Συστήματα.....	27
1.6.4 Το χρώμιο στην Ατμόσφαιρα	30
1.6.5 Ανθρωπογενείς Πηγες Χρωμίου.....	33
1.6.6 Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	35
1.7 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον....	39
1.7.1 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία.....	39
1.7.2 Επιπτώσεις του χρωμίου στο περιβάλλον.....	41
1.8 Νομοθεσία.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο :ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	43
2.1 Εισαγωγή.....	43
2.2 Βασικοί μηχανισμοί επεξεργασίας.....	44
2.2.1 Τεχνικές Απομάκρυνσης.....	45

2.2.2 Τεχνικές περιορισμού.....	52
2.2.3 Τεχνικές μείωσης τοξικότητας.....	53
2.3 Υπόθεση του ποταμού Ασωπού.....	56
2.4 Μέθοδοι προσδιορισμού του Cr.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο :ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ, ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΦΑΣΙΚΩΝ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	63
3.1 Εισαγωγή.....	63
3.2 Βιολογική Επεξεργασία.....	63
3.2.1 Βιολογική απομάκρυνση-Περιγραφή τεχνολογίας.....	63
3.2.2 Βασικοί μηχανισμοί βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.....	65
3.2.3 Βιολογική Αναγωγή.....	65
3.3 Διφασικοί βιοαντιδραστήρες.....	71
3.3.1. Περιγραφή διφασικών βιοαντιδραστήρων.....	71
3.3.2 Εφαρμογές διφασικών βιο/ρων σε υδατικά απόβλητα.....	73
3.3.3 Άλλες εφαρμογές των TRPBs.....	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... 75

4.1 Όργανα και Αντιδραστήρια.....	75
4.2 Προέλευση μικροοργανισμών.....	75
4.3 Θρεπτικό Υλικό.....	76
4.4 Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας.....	77
4.5 Προκαταρκτικά πειράματα.....	78
4.5.1 Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού- Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση Cr(VI).....	78
4.5.2 Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού- Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση γλυκόζης.....	80
4.6: Πειραματικοί κύκλοι.....	81
4.6.1: 1 ^{ος} πειραματικός κύκλος.....	81
4.6.2: 2 ^{ος} πειραματικός κύκλος.....	84

4.6.3: 3 ^{ος} πειραματικός κύκλος.....	84
4.6.4 4 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Σχεδιασμός βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων για απομάκρυνση Cr(VI)- τρόπος λειτουργίας.....	88
Κεφάλαιο 5^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	91
5.1 1 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Έλεγχος επιλογής προσροφητικού.....	91
5.2 2 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Έλεγχος μικροβιακής απομάκρυνσης με χρήση διφασικού συστήματος.....	97
5.3 3 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Βέλτιστες συνθήκες διεργασίας απομάκρυνσης Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο.....	98
5.3.1 Έλεγχος της ανταπόκρισης του συστήματος σε αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης από τα 4 στα 8g/L.....	98
5.3.2 Τροποποίηση του συνθετικού αποβλήτου.....	100
5.3.3 Κατασκευή βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας και αρχική λειτουργία με απόβλητο γ_{max}	101
5.3.4: Απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο γ_{min}	103
5.3.5 Απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο γ_{med}	105
5.3.6: Διαφορετική ποσότητα Cloisite® 30B.....	108
5.4 4 ^{ος} πειραματικός κύκλος: Σχεδιασμός βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων για απομάκρυνση Cr(VI)- τρόπος λειτουργίας.....	110
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	116
6.1 Συμπεράσματα.....	116
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	117
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	118

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από το χρώμιο αναγνωρίζεται πλέον ως παγκόσμιο, έντονο και χρόνιο πρόβλημα. Το χρώμιο απαντάται στο φυσικό περιβάλλον στην τρισθενή [Cr(III)] και στην εξασθενή του [Cr(VI)] μορφή. Τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον άρχισαν να αυξάνονται σημαντικά μετά την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης.

Η παρουσία του χρωμίου στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα έντονη και οφείλεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό σε ανθρωπογενείς βιομηχανικές δραστηριότητες (μεταλλουργία, βυρσοδεψία, μονάδες ηλεκτροστατικής βαφής κ.ά.) και κατά ένα μικρότερο μέρος σε αποσθρωσεις πετρωμάτων που λαμβάνουν μέρος στη φύση. Αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών είναι η δημιουργία ενός υψηλού αποθέματος χρωμίου στα ύδατα, στα εδάφη και τα θαλάσσια ιζήματα. Παρατηρείται, επίσης, ότι ακόμα και σε περιοχές με ελάχιστες εκλύσεις χρωμίου, παρουσιάζονται υψηλά όρια συγκέντρωσής του κυρίως λόγω της εξαιρετικής διαλυτότητάς του η οποία ευνοεί τη μεταφορά του μέσω πάσης μορφής ύδατος (ποτάμια, λίμνες, θάλασσες και υπόγεια νερά).

Σε αντίθεση με το τρισθενές χρώμιο το οποίο σε χαμηλές τουλάχιστον συγκεντρώσεις δεν είναι τοξικό και αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, το εξασθενές χρώμιο είναι εξαιρετικά τοξικό για τον άνθρωπο και το περιβάλλον και συνδέεται άμεσα με μηχανισμούς καρκινογένεσης. Βάσει της νομοθεσίας τόσο στην Ε.Ε. όσο και στις Η.Π.Α. έχουν θεσπιστεί ιδιαίτερα αυστηρά όρια για την συγκέντρωση του χρωμίου τόσο στο πόσιμο νερό όσο και στα βιομηχανικά απόβλητα. Επομένως έχουν αναπτυχθεί πολλαπλές μέθοδοι απομάκρυνσης του χρωμίου από το πόσιμο νερό όσο και τα βιομηχανικά απόβλητα.

Η χρησιμοποίηση μικροοργανισμών σε μεθόδους βιοαπορρύπανσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων επιβεβαρυνμένων με Cr(VI) αντί της απομάκρυνσης του με συμβατικές μεθόδους, αποτελεί μία ολοένα και πιο ελκυστική προσέγγιση. Ωστόσο, απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) καθιστούν αδύνατη τη βιολογική απομάκρυνση, λόγω τοξικότητας του ρύπου. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η υλοποίηση ενός καινοτόμου συστήματος στερεής-υγρής φάσης που θα επιτρέπει την βιολογική απομάκρυνση Cr(VI) από απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI).

Η παρούσα εργασία απαρτίζεται από τέσσερις πειραματικούς κύκλους. Κατά τη διάρκεια του πρώτου πειραματικού κύκλου επιχειρήθηκε η εύρεση ενός στερεού προσροφητικά που θα προσροφά αποτελεσματικά αλλά ταυτόχρονα και αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από υδατικό διάλυμα. Το υλικό που πληρούσε αυτά τα κριτήρια ήταν το Cloisite 30B, ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης τροποποιημένος με ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου.

Στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου μελετήθηκε η λειτουργικότητα του διφασικού συστήματος. Αποδείχτηκε ότι το Cloisite 30B όχι μόνο δεν είναι τοξικό για μικροοργανισμούς εκλεγμένους για την απομάκρυνση Cr(VI) από συνθετικά απόβλητα αλλά επιπλέον η προσθήκη του ευνοούσε την βιολογική απομάκρυνση του Cr(VI).

Κατόπιν, κατά τον τρίτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα στερεής-υγρής φάσης με σκοπό την επίτευξη του μεγιστού ρυθμού απομάκρυνσης των χρωμικών ιόντων. Αποδείχθηκε ότι η χρήση της εγκλιματισμένης λάσπης σε συνδυασμό με το συνθετικό απόβλητο Ymed και το Cloisite® 30B σε μεσόφιλες και αναερόβιες συνθήκες οδηγούσε σε υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης του Cr(VI).

Τέλος, κατά τον τέταρτο πειραματικό κύκλο υλοποιήθηκε ένας εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας 3L. Η λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μελετήθηκε για δέκα έξι κύκλους, κατά τη διάρκεια των οποίων ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) από συνθετικά απόβλητα επιβεβαρυνόμενα με 350ppm Cr(VI) αντιστοιχούσε σε 175.83 mg/L*day ή 7.33mg/L*hour.

Abstrack

Environmental pollution chromium is now recognized as a global, severe and chronic. Chromium is present in the natural environment in its trivalent [Cr (III)] [and the hexavalent of [Cr (VI)] form. The levels of hexavalent chromium in the

environment began to rise significantly since the beginning of the industrial revolution.

The presence of chromium in the environment is particularly intense due to the greater percentage of human industrial activities (metallurgy, tanning, electrostatic paint plants etc.) and a smaller part in weathering rocks that take place in nature. The result of these processes is the creation of a high stock chromium in waters, soils and marine sediments. There, too, that even in areas with few releases chromium high concentration limits are shown mainly because of its excellent solubility which favors transport via all forms of water (rivers, lakes, seas and groundwater).

Hexavalent chromium is extremely toxic to humans and the environment and is directly linked to carcinogenesis mechanisms, in contrast to trivalent chromium which at least at low concentrations it is not toxic and is an essential trace element for the human body. Under the legislation both in the EU and in U.S. adopted particularly strict limits on the concentration of chromium in both the drinking water and industrial waste. Therefore developed multiple methods of removing chromium from drinking water and industrial waste.

The use of microorganisms to methods bioassisted industrial wastewater epivevarymenon with Cr (VI) instead of removal by conventional methods, is an increasingly attractive approach. However, waste with high concentrations of Cr (VI) render the biological removal impossible due to the toxicity of the pollutant. In this thesis we want to find of an innovative system of solid-liquid phase that enables the biological removal of Cr (VI) from waste with high concentrations of Cr (VI).

This work consists of four experimental cycles. During the first test cycle was attempted to find a solid adsorbent which adsorbs effectively and reversibly yet the chromate ions from aqueous solution. The material with these criteria was Cloisite 30B, a natural montmorillonite modified with a tetrafunctional ammonium salt.

Then, during the second test cycle we study the functionality of the biphasic system. It turned out that the Cloisite 30B are not toxic to microorganisms which remove Cr (VI) from synthetic waste but also it helps in the biological removal of Cr (VI).

Then, during the third cycle experimental we study the optimal operating conditions of the bioreactor solid-liquid phase in order to achieve the maximum rate of removal of chromate ions. It turned out that the use of conditioned sludge in combination with the synthetic Ymed waste and Cloisite® 30B mesophilic and anaerobic conditions lead to high rates of removal of the Cr (VI).

Finally, in the fourth cycle we construct an experimental laboratory bioreactor 3L. The use of bioreactor was studied for sixteen cycles, during which the average removal rate of Cr (VI) synthetic waste epivearrymen with 350ppm Cr (VI) corresponding to 175.83 mg / L * day or 7.33mg / L * hour.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο :ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΡΩΜΙΟ

1.1 Εισαγωγή

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 και των διαλυμάτων του 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 εξασθενούς 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 Cr_2O_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 (FeCr_2O_3 ή FeCr_2O_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 Cr_2O_3 . Είναι το 21^ο πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης σε ποσοστό 0,02% και μέση περιεκτικότητα 100ppm.Ενώσεις χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον τόσο λόγω διάβρωσης πετρωμάτων που περιέχουν χρώμιο όσο και 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.).

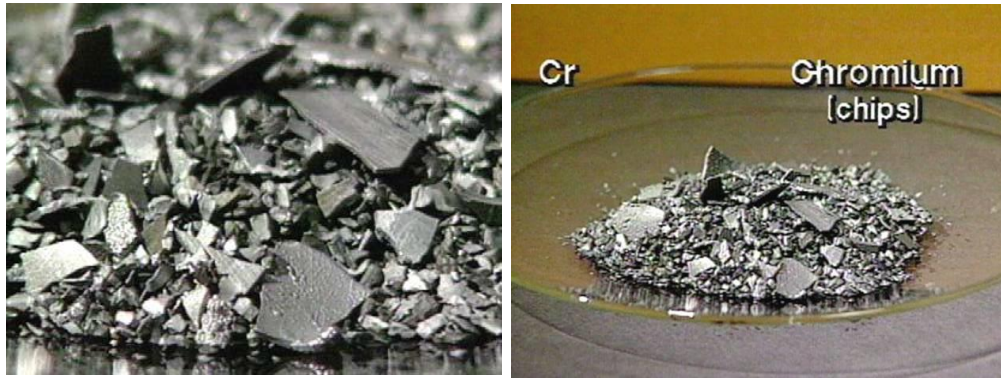
Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής, το χρώμιο χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πλέον τοξικά, άκρως επικίνδυνα μέταλλα, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ίδιο τον άνθρωπο. Το Cr(VI) είναι η πιο τοξική μορφή του χρωμίου στη φύση και αποτελεί μια σημαντική και αρκετά σοβαρή 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 Ιδιότητες Χρωμίου

1.2.1 Φυσικές Ιδιότητες

Το χρώμιο στη μεταλλική του μορφή είναι αργυρόλευκο, με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, σκληρό αλλά εύθραυστο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Ανήκει στα παραμαγνητικά υλικά. Απαντά με 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. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των Cr-50 (4.31%), Cr-52(83.76%), Cr-53 (9.55%) και Cr-54 (2.38%). Είναι επίσης γνωστά και ραδιενεργά ισότοπα του με μαζικούς αριθμούς μεταξύ 43 και 55 [2, 3].



Σχήμα 1.2.1 Το μεταλλικό χρώμιο

1.2.2 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 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. (6),(7)

	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Ατομικός αριθμός	24
	Μαζικός αριθμός	52
	Ατομικό βάρος	51,996 g·mol ⁻¹
	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
	Ηλεκτρονιακή δομή	(Ar)3d ⁵ 4s ¹
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	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 ⁻³
	Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6,3 g·cm ⁻³
	Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
	Θερμότητα εξάτμισης	339,5 kJ/mol
	Θερμική αγωγιμότητα	93,9 W/m/K

Πίνακας 1.1: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Χρωμίου.

1.3 Ατομική Δομή και Ισότοπα Χρωμίου (Cr)

1.3.1 Οξειδωτικές Καταστάσεις Χρωμίου(Cr)

Οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου παίζουν σημαντικό ρόλο όταν πρόκειται να προσδιοριστούν ποιες ενώσεις σχηματίζονται στο περιβάλλον. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.2) παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές ενώσεις με βάση τον αριθμό οξείδωσης του χρωμίου.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΝΩΣΗΣ-ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
-2	Καρβονύλιο του χρωμικού (-II) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$
-1	Καρβονύλιο του χρωμικού(-I) νατρίου	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_{10}]$
0	Στοιχειακό Χρώμιο Καρβονύλιο του χρωμίου (0)	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)	CrO CrF_2 CrCl_2 CrS
+3	Οξείδιο του χρωμίου (III) Φθοριούχο χρώμιο (III) Χλωριούχο χρώμιο (III) Υδροξείδιο του χρωμίου(III)	Cr_2O_3 CrF_2 CrCl_2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$
+4	Οξείδιο του χρωμίου (IV) Φθοριούχο χρώμιο (IV)	CrO_2 CrF_4
+5	Χρωμικό βάριο Πενταφθοριούχο χρώμιο	BaCrO_4 CrF_5
+6	Χρωμικό βάριο Χρωμικό ανιόν Διχρωμικό νάτριο Διχρωμικό ανιόν	BaCrO_4 CrO_4^{2-} $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Πίνακας 1.2:Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου και παραδείγματα ενώσεων.

Το χρώμιο εμφανίζεται με αριθμούς οξείδωσης -2, -1, 0, +1 σε συνθετικές οργανικές ενώσεις χρωμίου, όπως καρβονύλια, διπυριδίνες χρωμίου και οργανομεταλλικά σύμπλοκα.

Στο φυσικό περιβάλλον, το χρώμιο εμφανίζεται σε τρεις οξειδωτικές καταστάσεις και αυτές είναι:

- Cr (0) στο μεταλλικό και φυσικό χρώμιο
- Cr (III) κυρίως σε ενώσεις χρωμίου (Cr^{3+})

- Cr (VI) σε χρωμικές (CrO_4^{2-}) και διχρωμικές ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ενώσεις

Το στοιχειακό χρώμιο Cr (0) σπανίως συναντάται στη φύση, αλλά υπάρχουν αναφορές ότι είναι δυνατό να συμβεί (εγκλείσματα μεταλλικού χρωμίου σε μετεωρίτες, διαμάντια).



Σχήμα 1.3.1 Μεταλλικό χρώμιο [5]

Το τρισθενές χρώμιο είναι η πλέον σταθερή μορφή χρωμίου στη φύση με κυριότερο ορυκτό, τον χρωμίτη $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, που αποτελεί και το βασικό μετάλλευμα χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο απαντά σε σπάνια ορυκτά, από τα οποία το γνωστότερο είναι ο κροκοίτης, με χημικό τύπο PbCrO_4 (χρωμικός μόλυβδος) (Σχήμα 1.3.2). Γενικότερα, όμως η ύπαρξη εξασθενούς χρωμίου στη φύση σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.
[5]



Σχήμα 1.3.2 Κροκοίτης PbCrO_4 [5]

✓ Οξειδία του χρωμίου

Το χρώμιο σχηματίζει τέσσερα κύρια οξειδία, με τους αριθμούς οξείδωσης +2,+3, +6 και με χημικούς τύπους CrO_2 , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 και CrO_3 . Τα δύο τελευταία είναι σημαντικά από την άποψη των τεχνικών εφαρμογών τους.

Το CrO_2 έχει τημορφή ενός κρυσταλλικού στερεού με μαύρο χρώμα. Το σημείο τήξεώς του είναι στους 400°C . Το Cr_2O_3 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_3 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, αφούαντιδρά με πολλά οργανικά αντιδραστήρια. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, βρίσκει εφαρμογή σε οργανικές συνθέσεις. Χρησιμοποιείται κυρίως στις επιχρωμώσεις 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_2O_3 . Παρουσιάζουν κανονικά ιώδη χρωματισμό, όμως, εμφανίζονται συνήθως πράσινα εξαιτίας ενδομοριακού μετασχηματισμού. Από αυτά, σημαντικότερα είναι το τριχλωριούχο χρώμιο (CrCl_3) και το θειικό τρισθενές χρώμιο [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$], το οποίο, κατά την ανάμιξή του με θειικό κάλιο (K_2SO_4), παρέχει ιώδεις κρυστάλλους στυπτηρίας χρωμίου με χημικό τύπο [$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$]. Τέλος με παρουσία αμμωνίας, παρέχουν μια σειρά συμπλόκων αλάτων, που είναι γνωστά ως χρωμιαμμίνες.

✓ Χρωμικά και Διχρωμικά Άλατα

Είναι παράγωγα του CrO_3 , του ανυδρίτη του χρωμικού (H_2CrO_4) και του διχρωμικού οξέος ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Από τα χρωμικά άλατα, σημαντικότερο είναι το χρωμικό κάλιο (K_2CrO_4), 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_4), γνωστό και ως "κίτρινο του χρωμίου". Το "ερυθρό του χρωμίου", εξάλλου, αποτελείται από βασικό χρωμικό μολύβδο.

Από τα διχρωμικά άλατα, τα οποία προκύπτουν με την προσθήκη οξέος σταδιαλά των χρωμικών αλάτων, σημαντικότερο είναι το διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), πορτοκαλέρυθρο κρυσταλλικό στερεό. Πρόκειται για το σημαντικότερο από τα άλατα του χρωμίου, που παρασκευάζεται σε βιομηχανική κλίμακα με πύρωση του χρωμίου, κατά την παρουσία ασβέστη και ανθρακικού καλίου. Είναι ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Με την προσθήκη του σε πυκνά

διαλύματαθειικού οξέος, παράγονται δραστικά οξειδωτικά μίγματα, γνωστά με την ονομασία"χρωμοθειικά οξέα", που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση πολυάριθμωνοργανικών αντιδράσεων οξείδωσης, όπως είναι η μετατροπή των αλκοολών σεαλδεΐδες και κετόνες. Επίσης, βρίσκει εφαρμογή ως την κατασκευή βαφών. Επιπλέον, υπό την επίδραση του φωτός, καθίσταται αδιάλυτη η ζελατίνη και έτσι είναι δυνατή η χρήση του στην φωτογραφία. Τέλος, χρησιμοποιείται, για τη δέψητων δερμάτων.

✓ Χρωμικά ορυκτά και χρωμίτης

Τα χρωμικά ορυκτά είναι μία μικρή ομάδα σπάνιων ανόργανων ενώσεων, πουσηματίζονται από την οξείδωση των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων χαλκού-σιδήρου-μολύβδου, τα οποία περιέχουν ελάχιστες ποσότητες χρωμίου. Μιααξιοσημείωτη εμφάνιση χρωμικών ορυκτών βρίσκεται στο Ντέντας της Τασμανίας

και είναι γνωστή για τους μεγάλους, λαμπερούς, πορτοκαλόχρωμους πρισματικούςκρυστάλλους του κροκοΐτη, ο οποίος, παρά την πολύ μικρή οικονομική σημασίατου, 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_2O_4), το οποίο έχει σχετικά μεγάλη σκληρότητα, μεταλλική λάμψη και μαύροχρώμα. Ο χρωμίτης αποτελεί την κύρια εμπορική πηγή εξαγωγής χρωμίου και είναιτο 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_2O_4). Ο χρωμίτης βρίσκεται συνήθωςμε τη μορφή εύθρυπτων μαζών σε περιδοτίτες, σερπεντίνες και άλλα βασικάεκρηξιγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Σπανιότερα απαντά με τη μορφήκρυσταλλικών εγκλεισμάτων σε διαμάντια. Τα παλαιότερα εκμεταλλεύσιμακοιτάσματα χρωμίτη είναι του σερπεντίνη και βρίσκονται στους Λόφους Μπίερ, 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)

1.3.2 ΣταθεράκαιΡαδιενεργάΙσότοπα

Έως σήμερα υπάρχουν 26 γνωστά ισότοπα χρωμίου (σταθερά και ραδιενεργά). Υπάρχουν πολλές περιβαλλοντικές και γεωλογικές διεργασίες που ελέγχουν την κλασμάτωση των ισοτόπων του χρωμίου, όπως οι αντιδράσεις εναλλαγής των ισοτόπων, η προσρόφηση και η εκρόφηση, η εξάτμιση, η συμπύκνωση, η τήξη και η κρυστάλλωση. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μίγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων του στοιχείου και συγκεκριμένα των ^{50}Cr (4.31%), ^{52}Cr (83.76%), ^{53}Cr (9.55%) και ^{54}Cr (2.38%). Δεκαεννιά σταθερά ισότοπα του χρωμίου έχουν βρεθεί με πιο σταθερό το ^{50}Cr με χρόνο ημιζωής πάνω από $1,8 \cdot 10^{17}$ χρόνια και το ^{51}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 ($t_{1/2}$)	Ισότοπα Cr	Χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$)
42	-	54	Σταθερό
43	0,021s	55	3,497min
43 (meta state)	0,021s	56	5,94min
43 (meta state 0.00 MeV)	0,021s	57	21,1s
44	0,53s	58	7,0s
45	0,05s	59	0,74s
46	0,26s	60	0,57s
47	0,51s	61	0,27s
48	21,56h	62	0,19s
49	42,3min	63	0,19s
50	$1,8 \cdot 10^7$ days	64	0,11s
51	27,7025days	65	-
52	Σταθερό	66	-
53	Σταθερό	67	-

Πίνακας1.3: Ισότοπα και χρόνος ημιζωής των ισοτόπων του χρωμίου.(20)

1.4 Χρήσεις χρωμίου

Οι κύριες εφαρμογές και χρήσεις του μεταλλικού στοιχείου παρατίθενται παρακάτω:

- Η πιο σημαντική εφαρμογή του χρωμίου είναι η εισαγωγή του στην σύνθεση διαφόρων κραμάτων, κυρίως του σιδήρου, στα οποία προσδίδει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. 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 οξειδία, 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.
- Η πιο συνήθης χρήση του χρωμίου είναι οι επιχρωμιώσεις. 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 χρωμικό οξύ, είτε διάλυμα διαλυτού τρισθενούς χρωμίου. Και οι δύο τύποι

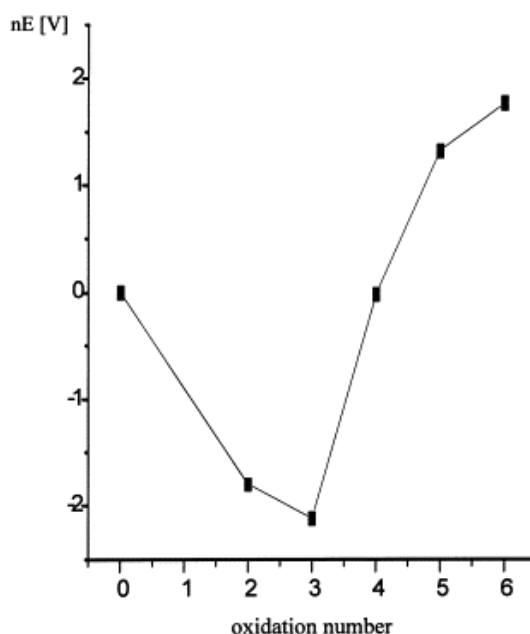
επιχρωμιώσεων λαμβάνουν χώρα σε όξινο περιβάλλον χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό δυναμικό για την πρόκληση χημικής αναγωγής. Στις εφαρμοζόμενες επιφάνειες σχηματίζεται οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου. Τυπική είναι η διεργασία Cronak για επιφάνειες ψευδαργύρου ή καδμίου.15

- Ενώσεις χρωμίου χρησιμοποιούνται, επίσης, ως συντηρητικά ξύλου. 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.(15)
- Το χρώμιο βρίσκει βασική εφαρμογή στη βυρσοδεψία. 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.(15)
- 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. (16)
- Τέλος, ενώσεις χρωμίου βρίσκουν και ποικίλες άλλες εφαρμογές ως χρωστικές ύλες, σε υφάσματα, ως καταλύτες, στην παραγωγή χρωμικών αλάτων κ.α. Γενικά, υπάρχει η τάση μείωση της χρήσης ενώσεων εξασθενούς χρωμίου βάσει και της Οδηγίας 2002/95/EC για περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την απελευθέρωση του στα οικοσυστήματα.

1.5 Περιβαλλοντική χημεία του χρωμίου

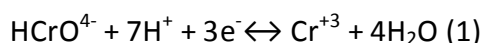
Το χρώμιο εμφανίζεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, παρουσιάζοντας αριθμούς οξειδωσης από 0 έως 6. Μόνο δυο από αυτές, η εξασθενής και η τρισθενής μορφή του, είναι αρκετά σταθερές ώστε να εμφανίζονται στο περιβάλλον. Η πιο σταθερή μορφή του χρωμίου (σχήμα 1.5.1) είναι το τρισθενές χρώμιο και η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III), γι'

αυτό οι διάφορες μορφές Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες).

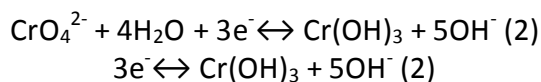


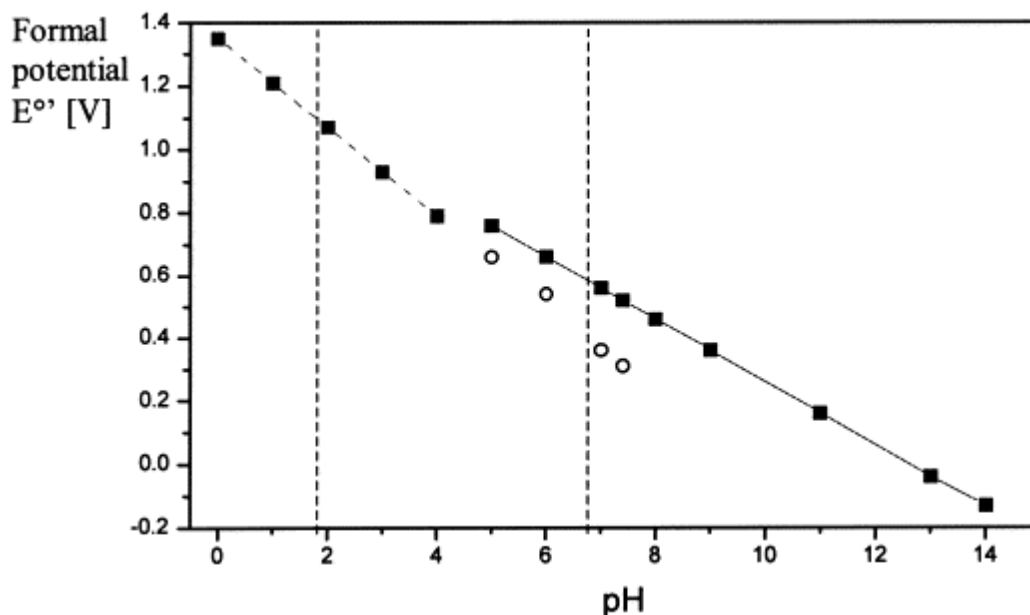
Σχήμα 1.5.1 Το διάγραμμα Frost για τις μορφές του χρωμίου σε όξινα διαλύματα.
14

Το εξασθενές χρώμιο σε όξινα διαλύματα επιδεικνύει ένα πολύ υψηλό θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής (E^0 μεταξύ 1.33 έως 1.38V – σχήμα 1.5.1), το οποίο δηλώνει ότι είναι ισχυρά οξειδωτικό και ασταθές υπό τη παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Όταν η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται με τη κατανάλωση H^+ και τη μείωση της οξύτητας, μειώνεται το θετικό δυναμικό (σχήμα 1.5.2).



Σε πιο βασικά διαλύματα η αναγωγή των CrO_4^{2-} παράγει OH^- έναντι μιας μεταβολής ($E^0 = -0.13\text{V}$). Αυτό αποσταθεροποιεί το Cr(III) σε σχέση με το Cr(VI) και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του τυπικού δυναμικού με αυξημένη βασικότητα- $\text{pH} > 4$ (σχήμα 1.5.2) [5].

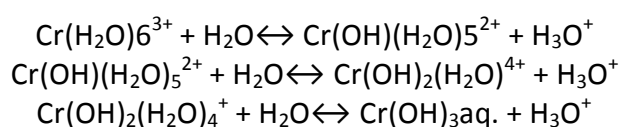




Σχήμα 1.5.2 Εξάρτηση του E^0 του Cr (VI) από το pH, όπως υπολογίστηκε από τις αντιδράσεις (1) (διακεκομμένη γραμμή) και (2) (συνεχής γραμμή).

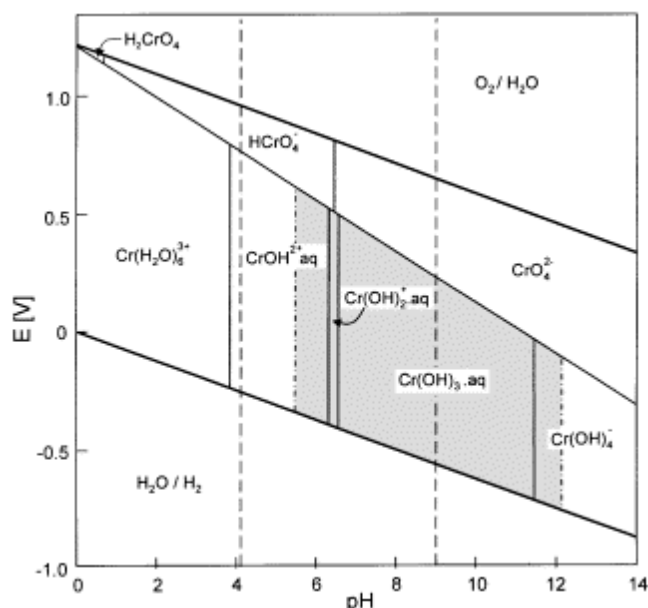
Η χημεία του τρισθενούς χρωμίου

Η παρουσία τρισθενούς χρωμίου στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος, εξαρτάται από διαφορετικές χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, η προσρόφηση καθώς και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός από το H_2O και το OH^- , το τρισθενές χρώμιο υπάρχει ως ένυδρο $[Cr(H_2O)_6^{3+}]$, με τα προϊόντα υδρόλυσής του (σχήμα 1.5.3). Το $Cr(H_2O)_6^{3+}$ είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ και σε pH μεταξύ 4 έως 10 επικρατούν οι εξής αποπρωτονιομένες του μορφές: $CrOH^{2+}_{aq}$, $Cr(OH)^{2+}_{aq}$ και $Cr(OH)_3$, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ωστόσο, το τρι-υδροξείδιο του χρωμίου, $[Cr(OH)_3]$, είναι σπάνια διαλυτό σε εύρος pH 5.5 έως 12 που είναι συνήθως και το pH των φυσικών υδάτων (σχήμα 1.5.3). Κατά συνέπεια, τα υδροξυ σύμπλοκα, $Cr(OH)^{2+}_{aq}$ και $Cr(OH)_3_{aq}$ αναμένονται ως οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον. Σε υψηλότερο pH, το $Cr(OH)_3_{aq}$ μετασχηματίζεται στο εύκολα διαλυτό τετρα-υδροξυ σύμπλοκο, $[Cr(OH)_4^-]$. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του λόγου, Cr(VI)/Cr(III), είναι αρκετά υψηλό, έτσι ώστε στα φυσικά συστήματα να παρουσιάζονται λίγα οξειδωτικά μέσα, ικανά να οξειδώνουν το τρισθενές σε εξασθενές χρώμιο. Η οξείδωση του τρισθενούς χρωμίου από το διαλυμένο οξυγόνο, χωρίς να μεσολαβήσουν άλλα χημικά είδη, έχει

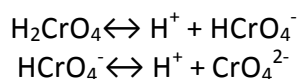
αναφερθεί ότι είναι μηδαμινή, αν και βρέθηκε ότι τα οξείδια του μαγγανίου μεσολαβούν αποτελεσματικά σε τέτοιου είδους μηχανισμούς οξείδωσης [5].



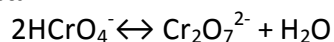
Σχήμα 1.5.3 Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H₂O και των OH⁻.

Η χημεία του εξασθενούς χρωμίου

Οι διάφορες χημικές μορφές του εξασθενούς χρωμίου και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται από το pH και τη συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Η εξάρτηση από το pH φαίνεται στην εικόνα 1.5.4. Σε pH > 1, επικρατούν οι αποπρωτονιομένες μορφές του H₂CrO₄, το οποίο ανήκει στα ισχυρά οξέα:

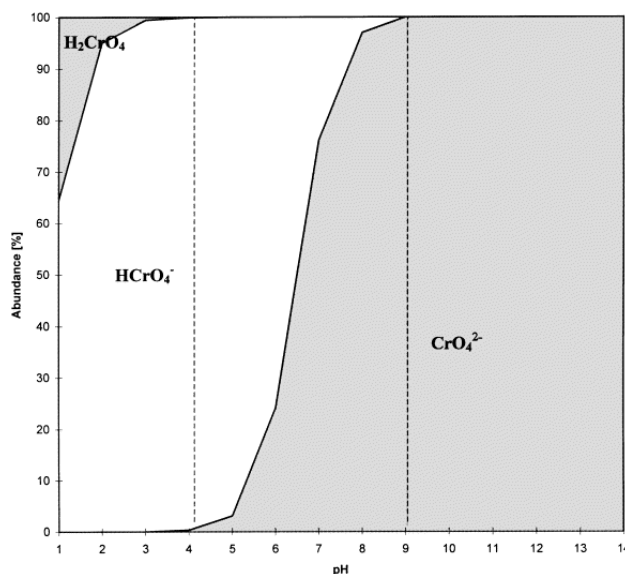


Σε pH > 7, επικρατούν εξ' ολοκλήρου σε όλο το διάλυμα τα χρωμικά ιόντα 1 έως 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έως 10⁻²M, είναι το [HCrO₄⁻], όπου σε αυτή τη συγκέντρωση αρχίζει να συμπυκνώνεται σχηματίζοντας διχρωμικά ιόντα:



Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης του pH στα φυσικά ύδατα, οι αναμενόμενες μορφές εξασθενούς χρωμίου είναι τα εξής ιόντα: CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻. Τα ιόντα αυτά αποτελούν αρκετά διαλυτές, καθώς και αρκετά κινητικές μορφές χρωμίου στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά). Ωστόσο, τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ανάγονται εύκολα σε τρισθενείς μορφές από δότες

ηλεκτρονίων, οι οποίοι είναι ευρέως διαδεδομένοι στο περιβάλλον, όπως το οργανικό υλικό ή και οι ανόργανες χημικές μορφές (5).



Σχήμα 1.5.4 Περιεκτικότητα των μορφών εξασθενούς χρωμίου σε υδάτινα διαλύματα, με ολική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ και σε εύρος pH 1 έως 14.

1.6 Χρώμιο 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 συστατικών 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^ο στοιχείο σε αφθονία, με μια μέση περιεκτικότητα 100 ppm. Το χρώμιο το συναντάμε σπανίως ελεύθερο στη φύση και βρίσκεται κυρίως σε ενώσεις 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 και στα φυτά και τα ζώα (26).

Συνήθως, το χρώμιο που συναντάμε στο περιβάλλον βρίσκεται υπό τη μορφή του τριτιθενούς 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 χρώμιο 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 ⁻¹	Skeffington et al. (1976)
Οφιόλιθοι	634–125000 mg kg ⁻¹	Adriano (1986)
Θαλάσσιο νερό	0–0.5 μg l ⁻¹	Pawlisz (1997)
Αέρας	1–545000 ng m ³	Pawlisz (1997)
	100 ng m ³	USEPA (1983)
Φυτά	0.006–18 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)
Ζώα	0.03–1.6 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)

Πίνακας 1.4: 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 ένα εύρος τιμών από 5–800 μg/l. Στην ατμόσφαιρα (σε μη ρυπασμένες περιοχές ή βιομηχανικές ζώνες) τα ποσοστά του χρωμίου είναι σε συγκεντρώσεις < 0,1 μg/m³.(28)

1.6.2 Το Χρώμιο στα Εδαφικά Συστήματα

Στο χερσαίο περιβάλλον, σε μη ρυπασμένες περιοχές, 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 1.5 μεταξύ 5 και 3000 mg kg⁻¹ (ppm).

Τύπος Εδάφους	Τυπική συγκέντρωση Χρωμίου (μmol/g)	Εύρος τιμών (μmol/g)
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 1.5 : 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 ρυπασμένες περιοχές, οι αυξημένες τιμές του χρωμίου στα εδάφη προέρχονται από ανθρωπογενείς παράγοντες, κατά κύριο λόγο απορρίμματα (ιλύες) 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

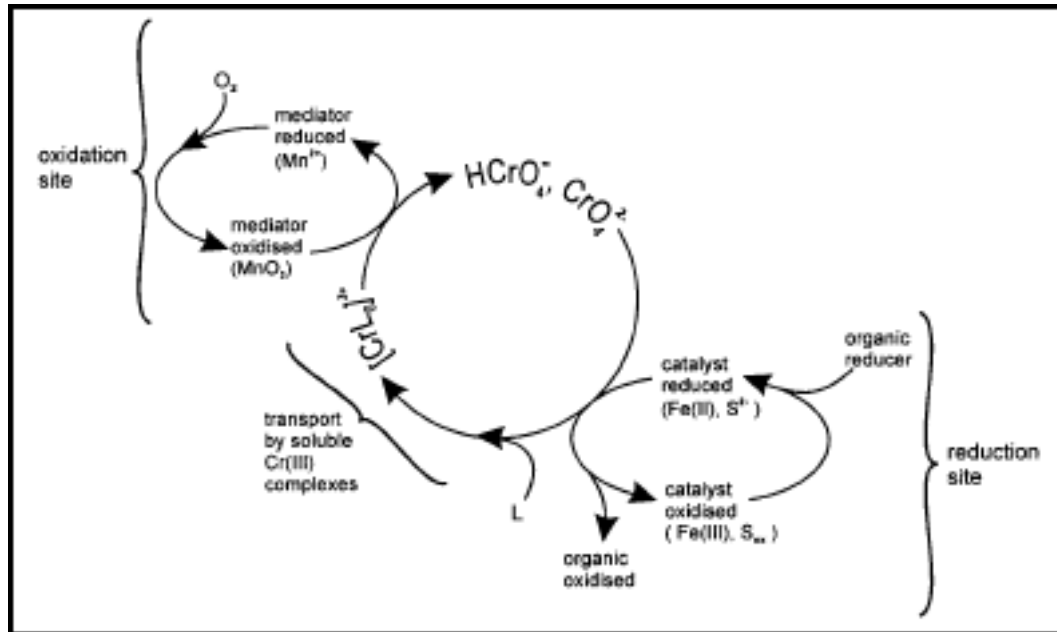
σημερινές δραστηριότητες, όσο και με δραστηριότητες και χρήσεις γης κατά το παρελθόν .

Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται επί το πλείστον ως αδιάλυτο $\text{Cr}(\text{OH})_{3\cdot\text{aq}}$, 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. Na_2CrO_4), αλλά και ως μετρίως διαλυτά χρωμικά (π.χ. CaCrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4). Σε πιο όξινα εδάφη ($\text{pH}<6$), η επικρατούσα μορφή είναι HCrO_4^- . Στα εδάφη, τα CrO_4^{2-} και 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, CrO_4^{2-} , απορροφώνται από το ορυκτό $\text{FeO}(\text{OH})$ (γκαιίτης), αργιλικά οξείδια και άλλα στερεά κolloειδή. Η πρωτονιωμένη μορφή, 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. (19), (10)

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



Σχήμα 1.6.2.1: Οξειδοαναγωγικός κύκλος χρωμίου στο έδαφος.(22)

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, τηνατμοσφαιρική 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)	Εύρος 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 1.6: Συγκέντρωση διαλυμένου χρωμίου σε φυσικά νερά.(30)

Δύο είναι οι σταθερές καταστάσεις οξείδωσης του Cr στα υδατικάοικοσυστήματα, το Cr(III) και το Cr(VI). Η ποσότητα και το είδος των ενώσεωνχρωμίου στο νερό εξαρτάται από διάφορες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν: τηχημική και φωτοχημική οξειδοαναγωγική μετατροπή, και τις αντιδράσειςκαταβύθισης- 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 (aq), $Mn(II)/Mn(IV)$, 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 [$Cr(OH)_3(s)$, $FeCr_2O_4$ (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 MnO_2 . Σε γενικές γραμμές το τρισθενές χρώμιο θεωρείται γενικά σχετικά αδρανές, μη βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Αντίθετα το Cr(VI) το οποίο είναι ισχυρά τοξικό θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, ενώ παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο (U.S. Departmentofhealthandhumanservices).

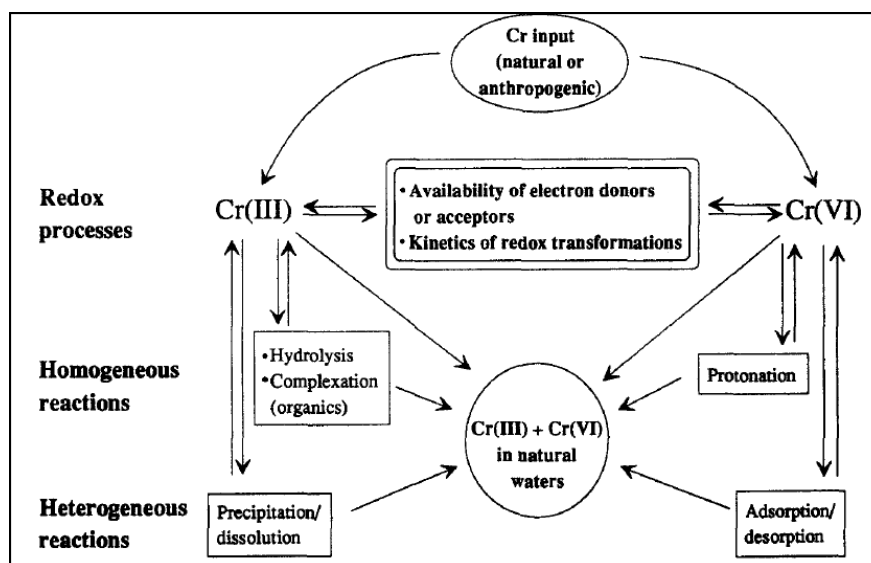
Δύο είναι οι μηχανισμοί εξάπλωσης του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, η κινητικότητα του εξασθενούς χρωμίου ελέγχεται από:

1. την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές (που γρήγορα καταβυθίζεται ή απορροφάται) και
2. την απορρόφηση.

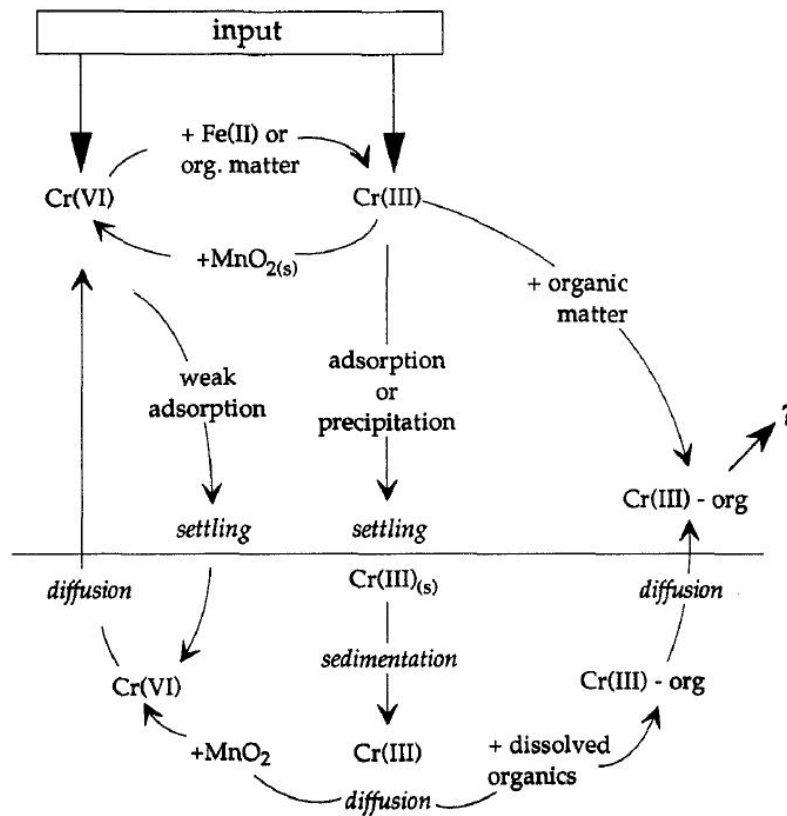
Σε περιβάλλοντα πλούσια σε Fe(II) και οργανική ύλη, η αναγωγή επικρατεί, οπότε η συγκέντρωση του χρωμίου στα περιβάλλοντα αυτά εξαρτάται από τη διαλυτότητα του τρισθενούς ιόντος. Στις περιπτώσεις αυτές, το εξασθενές χρώμιο δε διασπείρεται σημαντικά στο περιβάλλον και οι συνολικές συγκεντρώσεις χρωμίου 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 σταυγρά απόβλητα, μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζονται 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 εξασθενές 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.



Σχήμα 1.6.3.1: Υδάτινη γεωχημεία του χρωμίου(30)



Σχήμα 1.6.3.2: 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 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (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 στην Ατμόσφαιρα

Το χρώμιο απαντάται στην ατμόσφαιρα σε στερεή (υπό τη μορφή σωματιδίων και σε υγρή κατάσταση (υπό μορφή 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 <math><1 \mu\text{m}</math>) 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.

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 οιηφαιστειακές εκρήξεις, η διάβρωση του εδάφους (πετρωμάτων), καθώς επίσης οκαπνός 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, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η καύση των καυσίμων, η παραγωγή των χημικών ουσιών χρωμίου (χρωμικά, διχρωμικά άλατα κ.α.), οι βιομηχανίες τσιμέντου, η παραγωγή φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες, η επεξεργασία δέρματος, η καύση των απορριμμάτων και της λύσος 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^3 στις αγροτικές έως 10 ng/m^3 στις ρυπασμένες αστικές περιοχές. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού χρωμίου έχουν παρατηρηθεί στο Νότιο Πόλο (5-13 pg/m^3). 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 1.7 παρουσιάζονται αναλυτικά τα επίπεδα του χρωμίου στον αέρα.

ΜΕΣΟ:ΑΕΡΑΣ	ΟΛΙΚΟ ΧΡΩΜΙΟ: (ng/m ³)	Cr(VI): (ng/m ³)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
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 1.7: Τα επίπεδα του χρωμίου στον αέρα.

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 των 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), 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 Pb^{2+} , Cu^{2+} και Zn^{2+} . Σε σταγονίδια με υψηλότερο pH, το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ καθιζάνει. Παρουσία σιδήρου σχηματίζονται υδροξειδία $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$. 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

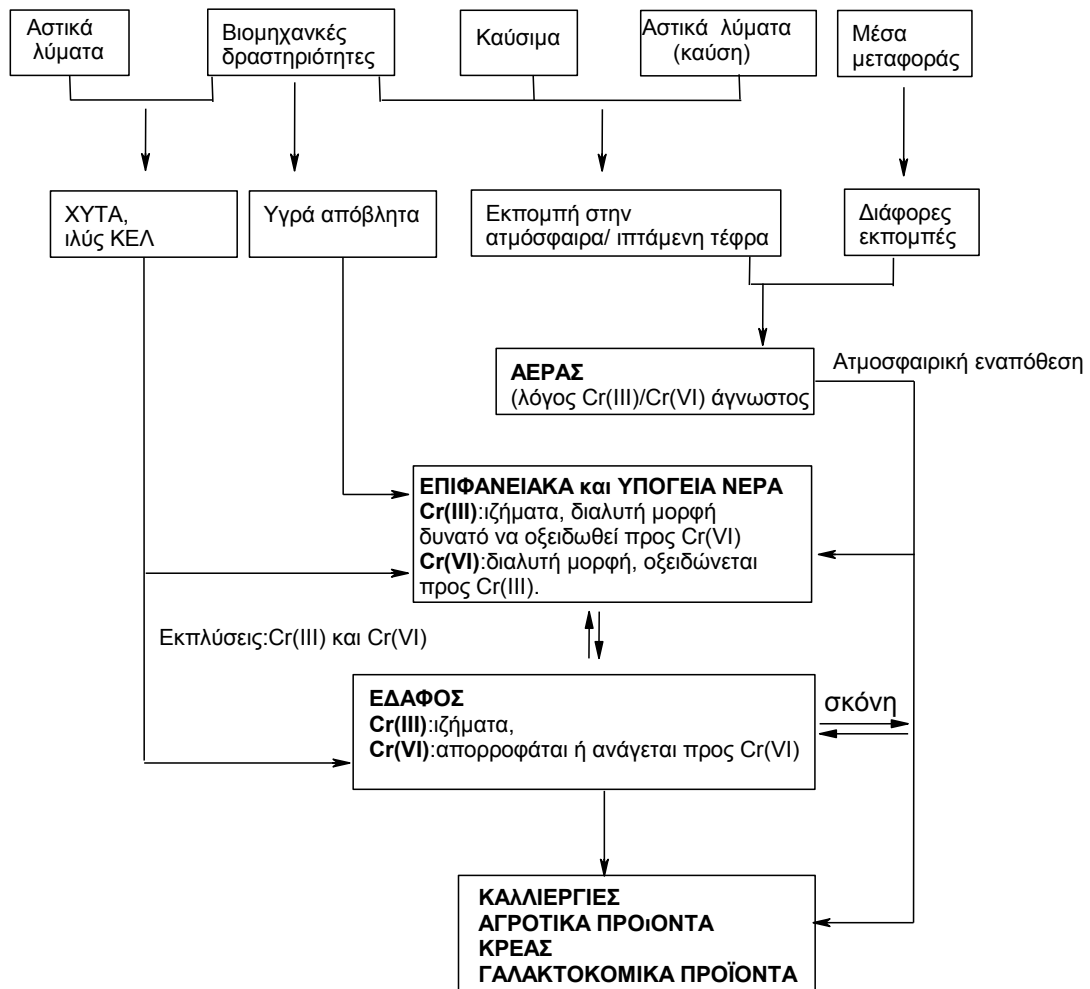
του ατμοσφαιρικού χρωμίου είναι συνάρτηση της ταχύτητας καθίζησης των σωματιδίων που περιέχουν χρώμιο, δηλαδή της διαμέτρου των σωματιδίων (29).

1.6.5 Ανθρωπογενείς Πηγές 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 1.6.5.1(3),(32)



Σχήμα 1.6.5.1 : Ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής χρωμίου στο περιβάλλον.(32)

1.6.6 Εκπομπές Χρωμίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση

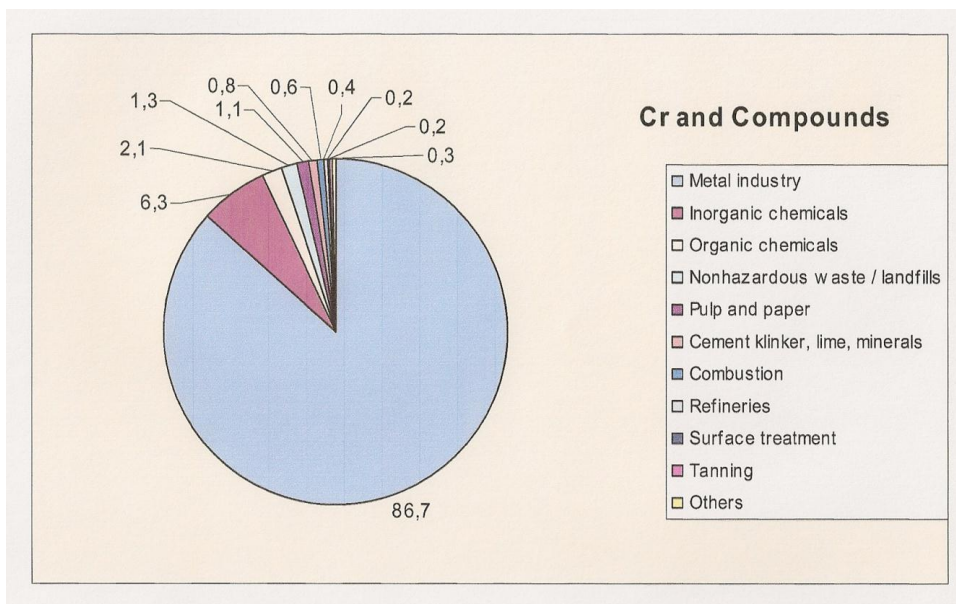
Στον πίνακα 1.8 παρουσιάζονται τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν σε άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα και αναφέρονται αναλυτικά το ποσοστά των άμεσων και έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα [17]. Στον Πίνακα 1.9 παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα [17]. Επίσης οι δραστηριότητες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα, απεικονίζονται στα σχήματα 1.6.6.1 και 1.6.6.2 αντίστοιχα.

Χώρα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα	Χώρα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα
Γαλλία	79,3	Ιταλία	46,9
Ιταλία	14,2	Ηνωμένο Βασίλειο	40
Γερμανία	1,8	Γαλλία	7,2
Ηνωμένο βασίλειο	1,1	Ισπανία	2,0
Ισπανία	0,7	Γερμανία	1,9
Ελλάδα	0,7	Ουγγαρία	1,4
Φινλανδία	0,5	Βέλγιο	0,4
Πορτογαλία	0,4	Πορτογαλία	0,1
Ολλανδία	0,3	Αυστρία	0,1
Σουηδία	0,3	Ελλάδα	0,0
Συνολικό ποσοστό %	99,3		100
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	998		252

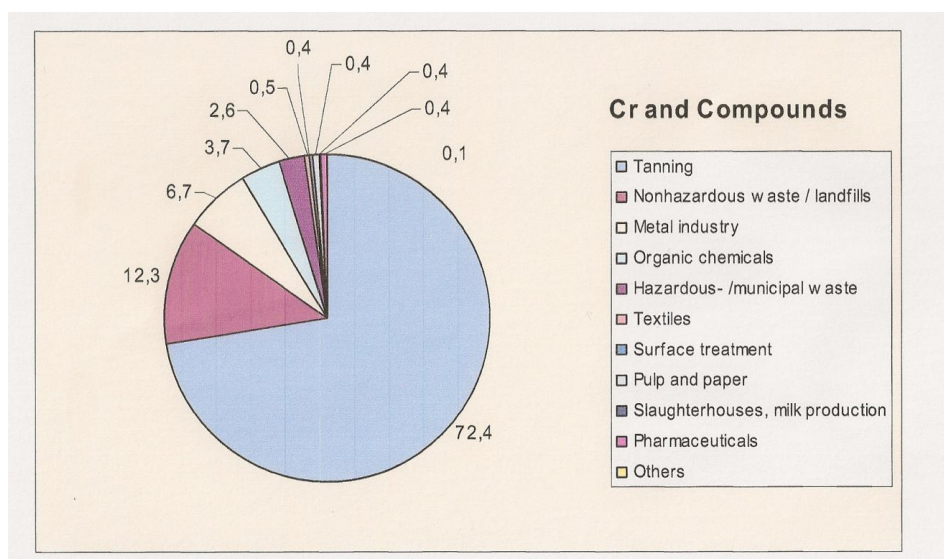
Πίνακας 1.8: Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες άμεσες ή έμμεσες εκπομπές χρωμίου στα ύδατα [11].

Δραστηριότητα	Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου ανά δραστηριότητα	Δραστηριότητα	Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου ανά δραστηριότητα
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	86,7	Βυρσοδεψεία	72,4
Ανόργανα χημικά	6,3	Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤ Α	12,3
Οργανικά	2,1	Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	6,7
Μη επικίνδυνα απόβλητα/ΧΥΤΑ	1,3	Οργανικά χημικά	3,7
Βιομηχανία χαρτιού/χαρτοπολτού	1,1	Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,6
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	0,8	Υφαντουργεία	0,5
Καύση	0,6	Επεξεργασία επιφανειών	0,4
Διυλιστήρια	0,4	Βιομηχανία χαρτιού/χαρτοπολτού	0,4
Επεξεργασία επιφανειών	0,2	Σφαγεία	0,4
Βυρσοδεψεία	0,2	Φαρμακευτικά	0,4
Συνολικό ποσοστό %	99,7		99,9
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	998		252

Πίνακας 1.9: Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται άμεσα ή έμμεσα χρώμιο στα ύδατα [11].



Σχήμα 1.6.1: Ποσοστό % άμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα[11].



Σχήμα1.6.6.2:Ποσοστό % έμμεσων εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στα ύδατα ανά δραστηριότητα [11].

Στη συνέχεια, τον πίνακα 1.10 παρουσιάζονται τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυρίως συνεισφέρουν σε εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα και αναφέρονται αναλυτικά το ποσοστά τους [11]. Στον Πίνακα 1.11 παρουσιάζονται οι δραστηριότητες με τις κυριότερες εκπομπές χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα [11].

Χώρα	Ποσοστό % εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου στην ατμόσφαιρα
Ισπανία	36
Γερμανία	11,5
Ιταλία	9,9
Ηνωμένο Βασίλειο	9,8
Βέλγιο	7,1
Γαλλία	7
Φιλανδία	5,3
Πορτογαλία	4,9
Ελλάδα	2,7
Σουηδία	2,5
Συνολικό ποσοστό %	96,7
Συνολικές Εκπομπές (τόνοι)	223

Πίνακας 1.10 Ευρωπαϊκές χώρες με τις κυριότερες εκπομπές
χρωμίου στην ατμόσφαιρα [17].

Δραστηριότητα	Ποσοστό % εκπομπών χρωμίου και ενώσεων χρωμίου ανά δραστηριότητα
Παραγωγή/μεταποίηση μετάλλων	57,7
Καύση	21,4
Βιομηχανία τσιμέντου/ασβέστου/ορυκτών	5,3
Διυλιστήρια	4,9
Ανόργανα χημικά	4,2
Οργανικά χημικά	2,7
Επικίνδυνα/αστικά απόβλητα	2,3
Επεξεργασία επιφανειών	0,8
Παραγωγή κοκ	0,6
Βιομηχανία χαρτιού/χαρτοπολτού	0,1
Συνολικό ποσοστό %	100

Πίνακας 1.11 Κυριότερες δραστηριότητες μέσω των οποίων εκπέμπεται
χρώμιο στην ατμόσφαιρα [17],[32]

1.7 Επιπτώσεις του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον

1.7.1 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 κύριο ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά, καθώς επίσης και για τη διατήρηση της δομής των νουκλεϊκών οξέων. Το τρισθενές χρώμιο 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 διαίτας, 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.

Εντούτοις επειδή είναι ιδιαίτερη πιθανή η οξειδωση του τρισθενούς χρωμίου σε εξασθενές μέσω των διαφόρων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα διάφορα περιβάλλοντα, πολλές φορές μελετώνται οι δυσάρεστες συνέπειες του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία ανεξάρτητα από την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται.

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι δυσάρεστες συνέπειες του χρωμίου στην ατμόσφαιρα, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων χρωμίου (1.5-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) που εντοπίζονται στον εσπνεύσιμο αέρα στον οποίο εκτίθενται ομάδες ατόμων κατά την εργασία τους. 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. Τσεχοσλοβάκοι ιατροί εντόπισαν όγκους στο στόμα και στο λάρυγγα εργαζομένων σε βιομηχανίες επεξεργασίας χρωμικών, που εκτίθενται σε συγκέντρωση 4 mg/m³ 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 εκτεθεισες 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 μg/g), ικανές να προκαλέσουν δερματίτιδα σε ευαίσθητα άτομα.



Σχήμα 1.7.1: Αλλεργική διαταραχή από την επαφή με χρώμιο.

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, διατιτραίνον 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 [11,12,13,14].

1.7.2 Επιπτώσεις του χρωμίου στο περιβάλλον

Η απόρριψη υψηλών ποσοτήτων χρωμίου στα οικοσυστήματα έχει κατά καταστροφικές επιπτώσεις εκτός από τον άνθρωπο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και στη χλωρίδα και την πανίδα. 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 ιδιαιτέρως τοξικές και είναι δυνατόν να παρουσιαστούν 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 που οδηγεί σε διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την απορρόφηση από το ριζικό σύστημα του φυτού όπου μετατρέπόμενο 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. (17)

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.

1.8 Νομοθεσία



Σχήμα 1.8.1:Εξασθενές χρώμιο (23)

- Ο OSHA (Occupational Safety & Health Administration) ορίζει το ανώτατο επιτρεπτό όριο έκθεσης (PEL) των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων στα 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αέρα για μέση σταθμισμένη 8ωρη εργασία. Το επίπεδο δράσης ορίζεται στα 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 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. [13]

- Σύμφωνα με την Οδηγία 2002/05/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 27^{ης} 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^η Ιουλίου 2006, ο νέος ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που διατίθεται στην αγορά δεν περιέχει μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBV) ή πολυβρωμοδιφαιθυλαθέρηδες (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).
- Σύμφωνα με τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA), το σημερινό ομοσπονδιακό πρότυπο πόσιμο νερό για το ολικό χρώμιο, συμπεριλαμβανομένων Cr (III) και Cr (VI), είναι 100 ppb.
- Σύμφωνα με την Ελληνική Νομοθεσία και την Οδηγία της ΕΕ για το πόσιμο νερό, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 50 ppb. Πρόσφατα, η αμερικανική πολιτεία της Καλιφόρνια που για πρώτη φορά μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα προσμείξεων (MCL) του Cr (VI) στο πόσιμο νερό των 10 ppb. Η εναπόθεση του Cr (VI) στα επιφανειακά ύδατα ρυθμίζεται κάτω από 50 ppb από την νομοθεσία των ΗΠΑ και της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ενώ το ολικό χρώμιο ρυθμίζεται κάτω των 2 ppm (Dermouetal., 2005)[13]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο :ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ 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.

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, λαμβάνει υπόψιν κάποιες σημαντικές 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 κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης Cr(VI) από υδατικά διαλύματα (υδατικά απόβλητα και νερά). Μερικές από τις τεχνικές που αναφέρονται θεωρούνται πλέον συμβατικές, ενώ άλλες βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο και δεν έχουν εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα. Γίνεται αναφορά επίσης στην υπόθεση του ποταμού Ασωπού. Τέλος 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 [13]:

- 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.

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, ώστε να μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί να μην απαιτούνται εξειδικευμένοι 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 Απομάκρυνσης

Οι τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου είναι κατάλληλες για την 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).

➤ 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. Σε 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 πλευράς. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η δημιουργία αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου κατά τη διάρκεια αναγέννησης του προσροφητικού. Σε περίπτωση μη αναγέννησης του προσροφητικού, αλλά απόρριψής του στο περιβάλλον, υπάρχει ο κίνδυνος εκπλυσιμότητας (leaching) του χρωμίου από το προσροφητικό το οποίο τελικά καταλήγει εκ νέου στο περιβάλλον.

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 m²/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.

Η βιοπροσρόφηση είναι μία νέα διεργασία απομάκρυνσης 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. Το πρόβλημα του leaching εξακολουθεί να αποτελεί τροχοπέδη στη χρήση της μεθόδου.

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 mgCr(VI)/g σε pH=5,6. Άλλα βιομηχανικά απόβλητα με ικανότητα προσρόφησης Cr(VI) είναι η σκωρία υψικαμίνων (παραπροϊόν χαλυβουργιών) και η ερυθρά ιλύς (παραπροϊόν βιομηχανιών αλούμινας). (8),(47),(48)

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.

➤ **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.

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 ανιονικής 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 ανιονικών ρητινών αυτή η προσέγγιση μπορεί να μην είναι πρακτική για την απομάκρυνση χρωμίου από αποθέματα πόσιμων υδάτων.

Παρόλο που όλες οι ανιονικές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες εμφανίζουν μία έντονη εκλεκτικότητα προς το Cr(VI), το πλέγμα των ρητινών αυτό καθαυτό 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 30 μg·L σε επίπεδα μικρότερα των ορίων ανίχνευσης (2 μg·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)₃ ως ίζημα. (8), (2).

Και σε αυτή την περίπτωση η αναγέννηση των ρητινών οδηγεί σε απόβλητα με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου.

➤ **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 HCrO_4^- , 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 (reverseosmosis, RO) (μικρότερο μέγεθος πόρων).

Με χρήση της αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνεται η μέγιστη καθαρότητα του επεξεργασμένου διαλύματος, ωστόσο η απαίτηση υψηλών πιέσεων λειτουργίας την καθιστά αντικοινωνική. Η τεχνολογία της νανοδιήθησης συγκεντρώνει ολοένα μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση μεμβρανών νανοδιήθησης είναι υποσχόμενα. Λόγω της επιφανειακής αρνητικής φόρτίσής 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)

➤ **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_3O^+ και OH^- 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 (47),(48)

(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. (47)

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

Τεχνολογία	Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Προσρόφηση	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, απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση χρωμίου κατά την αναγέννηση
	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, κίνδυνος leaching
	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, κίνδυνος leaching
Μεμβράνες	Ανόργανες μεμβράνες	Χημική και θερμική σταθερότητα, μικρή απαίτηση χώρου	Υψηλό κόστος, μικρή επιφάνεια
	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
Ιοντοεναλλαγή		Ενεργειακή απόδοση	Απαίτηση παρακολούθησης συγκεντρώσεων διαλύματος, αύξηση απόδοσης με θέρμανση
Ηλεκτροχημική κατεργασία	Ηλεκτροχημική καταβύθιση	Μη απαίτηση για χημικά αντιδραστήρια, υψηλή εκλεκτικότητα, χαμηλό κόστος	Παραγωγή ιλύος

Πίνακας 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνικών απομάκρυνσης Cr(VI). (47)

2.2.2 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

➤ 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), Fe₂O₃, 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.

➤ 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).

➤ **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 Cr(II) 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 εκπλενόταν (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.

2.2.3 Τεχνικές μείωσης τοξικότητας

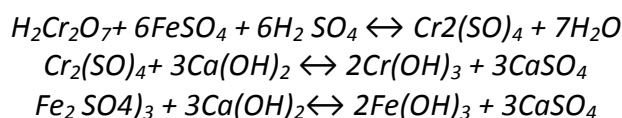
Πρόκειται για τεχνολογίες περιορισμού της τοξικότητας του μετάλλου, μέσω αναγωγής του από Cr(VI) στο 1000 φορές λιγότερο τοξικό Cr(III). Αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή των περιβαλλοντικών συνθηκών που προκαλούν αναγωγικές βιολογικές ή γεωχημικές δραστηριότητες, καθώς και με χρήση χημικών (όπως σιδηρούχων ενώσεων).

➤ **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 S²⁻ ή/και OH⁻ ιζήματα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μείωση της τοξικότητας του χρωμίου, δεδομένου ότι το τρισθενές χρώμιο είναι ακίνδυνη μορφή, αλλά επιτρέπεται παράλληλα και η 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: H₂S, Na₂S₂O₄, NaHSO₃, CaHSO₃, FeSO₄, CaS₅, Fe(II), Fe(O) και SnCl₂. Το

ρΗρυθμίζεται ώστε να βελτιστοποιηθούν οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής επιφάνειας μεταξύ των ιόντων Cr(VI) και των δοτών e⁻. Αύξηση του ρΗ 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, Na₂S₂O₄, απευθείας στον υδροφόρο ορίζοντα μείωσε τη συγκέντρωση CrO₄²⁻ από 900 μg/L σε 8 μg/L.

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

➤ 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, *Psuedomonas*, *Micrococcus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Bacillus*, *Aeromonas*, *Achromobacter*, *Desulfomamaculum* (46), *Ochrobactrum*, *Brevibacterium*, *Shewanella*.

➤ 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 ορισμένα 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.

2.3 Υπόθεση του ποταμού Ασωπού



Σχήμα 2.3.1: Το εξασθενές χρώμιο στον Ασωπό ποταμό και στη ζωή μας.

Η υπόθεση της ρύπανσης του Ασωπού ποταμού ξεκίνησε πριν σαράντα περίπου χρόνια, όταν με Προεδρικό Διάταγμα του 1969 επιτράπη η εγκατάσταση βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή των Οινοφύτων. Η απόφαση δεν έθετε όρια στις βιομηχανικές δραστηριότητες. Το 1979, με Διανομαρχιακή Απόφαση επιτράπη η ρίψη απόβλητων στον Ασωπό, με την προϋπόθεση να ελέγχονται για τις ποσότητες χρωμίου που περιέχουν. Τα επόμενα δεκαπέντε χρόνια, έως το 1994, κανένας επίσημος φορέας δεν ασχολήθηκε με τις επιπτώσεις της βιομηχανικής δραστηριότητας στο περιβάλλον, ενώ ήδη από το 1982 στο Χαλκούτσι (σημείο εκβολής του Ασωπού) είχαν εμφανιστεί νεκρά ψάρια. Το 1996, ύστερα από διαμαρτυρίες των κατοίκων, το ΥΠΕΧΩΔΕ ανέθεσε στο ΕΜΠ την εκπόνηση ειδικής μελέτης για την αντιμετώπιση του προβλήματος, η οποία ολοκληρώθηκε το 1997. Η μελέτη πρότεινε τη δημιουργία αγωγού που θα οδηγούσε τα λύματα σε μια Κεντρική Μονάδα Επεξεργασίας των Βιομηχανικών αποβλήτων και των αστικών λυμάτων του Αυλώνα, στην περιοχή Στενό. Κάθε βιομηχανία υποχρεούταν σε προεπεξεργασία των αποβλήτων της. Το έργο δεν υλοποιήθηκε, αφού δε βρέθηκε φορέας χρηματοδότησης. Το 2001 δημιουργείται ο Σύνδεσμος Διαχείρισης Αποβλήτων Ασωπού. Το Νοέμβριο του 2004 ανιχνεύθηκαν για πρώτη φορά υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου στο πόσιμο νερό. Στις αρχές του 2005, οι τιμές βρέθηκαν ακόμη υψηλότερες. Το 2007 με πρωτοβουλία του δήμου Οινοφύτων άρχισαν συστηματικές αναλύσεις και παρακολούθηση νερών. Η ποσότητα του ολικού χρωμίου συνεχώς αυξανόταν. Μετά από παρέμβαση των πολιτών έγινε ανάλυση από το Γενικό Χημείο του Κράτους και αποδείχτηκε ότι τα νερά περιείχαν εξασθενές

χρώμιο. Στις 31 Μαΐου 2010 εκδόθηκε Κοινή Υπουργική Απόφαση για την προστασία και αποκατάσταση του Ασωπού ποταμού.

Συγκεκριμένα, η Κοινή Υπουργική Απόφαση 20488 (ΦΕΚ 749 Β' 01, 31 Μαΐου 2010), περί: «Καθορισμού Ποιοτικών Περιβαλλοντικών Προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού», είχε ως στόχο την προστασία, αναβάθμιση και αποκατάσταση της καλής κατάστασης, οικολογικής και χημικής, των υδάτων του ποταμού Ασωπού, των παραποτάμων του και των ρευμάτων που βρίσκονται στην υδρογεωλογική λεκάνη του Ασωπού ποταμού, ώστε η ποιότητα των υδάτων να είναι κατάλληλη για κάθε χρήση πλην της παραγωγής νερού για πόση και κολύμβηση. Με τη συγκεκριμένη ΚΥΑ θεσπίστηκαν Οριακές Τιμές Εκπομπών για τις ουσίες προτεραιότητας και ορισμένους άλλους ρύπους, καθώς και λοιπές ουσίες και φυσικοχημικές παραμέτρους που αφορούν στα υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης απορροής του ποταμού Ασωπού. Τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) και οι Οριακές Τιμές Εκπομπής για το χρώμιο παρουσιάζονται παρακάτω:

Ουσίες	Μονάδες	ΠΠΠ-Μέση ετήσια συγκέντρωση	ΠΠΠ-Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση
Χρώμιο VI	μg/L	3	11
Χρώμιο ολικό	μg/L	23 (<40 mgCaCO ₃ /L) 42 (40-50 mgCaCO ₃ /L) 50 (>50 mgCaCO ₃ /L)	110

Πίνακας 2.2: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) για το χρώμιο.

Ουσίες	Μονάδες	Οριακές Τιμές Εκπομπών
Χρώμιο VI	μg/L	30
Χρώμιο ολικό	μg/L	200

Πίνακας 2.3: Οριακές Τιμές Εκπομπών για το χρώμιο.

Τέλος, στις 15 Φεβρουαρίου 2012 υπεγράφη από τον Περιφερειάρχη Στερεάς Ελλάδας, παρουσία της Επιτροπής Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης, η προγραμματική σύμβαση με το ΕΜΠ για το πρόγραμμα «Χρώμιο στο υπόγειο υδάτινο σύστημα της λεκάνης του Ασωπού: Τεχνολογίες και μέτρα αποκατάστασης», με στόχο τη διερεύνηση της παρουσίας ολικού και εξασθενούς χρωμίου στους υπόγειους υδροφορείς της υδάτινης λεκάνης του Ασωπού ποταμού και διαμόρφωση προγράμματος μέτρων και αξιολόγηση τεχνολογιών απορρύπανσης για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του υπόγειου νερού.

2.4 Μέθοδοι προσδιορισμού του Cr

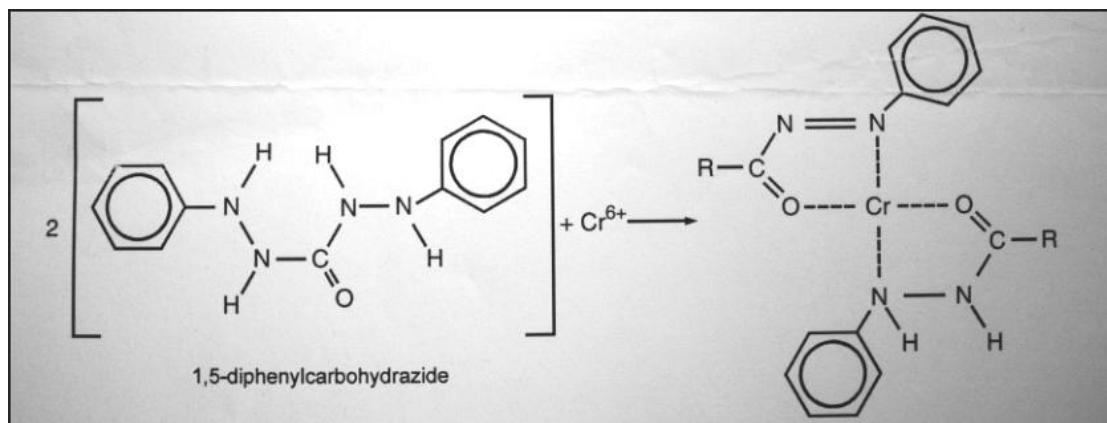
Οι μέθοδοι προσδιορισμού του ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε νερά, υδατικά απόβλητα και άλλες υδατικές μάζες παρατίθενται παρακάτω.

➤ 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 "StandardMethods", 3500-CrB.

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 H₃PO₄ ή H₂SO₄ 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 mgMo 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. (21)



Σχήμα 2.4.1: 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 mgCr(VI)/L.

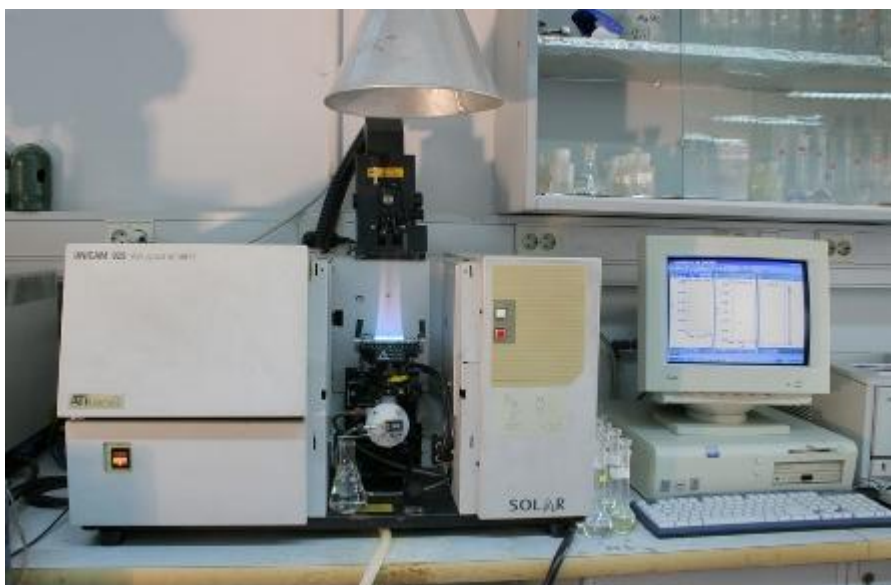
➤ Ιοντική χρωματογραφία (IC)

Η μέθοδος της ιοντικής χρωματογραφίας με φωτομετρική ανίχνευση, 3500-CrC-“StandardMethods”, 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 τρισθενούς χρωμίου. Το δείγμα εισάγεται στα υγρά έκλουσης θειούχου αμμωνίου και υδροξειδίου του αμμωνίου. Το τρισθενές χρώμο του διαλύματος διαχωρίζεται από το εξασθενές στη στήλη. Μετά το διαχωρισμό, το εξασθενές χρώμο αντιδρά με αζίδιο που του προσδίδει χρώμα και πραγματοποιείται μέτρηση στα 530 nm. Το εξασθενές χρώμο ταυτοποιείται βάσει του χρόνου ανάσχεσης.

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης για πόσιμο νερό, υπόγειο νερό, πρωτογενή ρεύματα εκροής υδατικών αποβλήτων και απόβλητα ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων είναι 0,3 μg/L. (21)

➤ Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)



Σχήμα 2.4.2: Μηχάνημα φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. [24]

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

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. (21)

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 mgCr/L με την FAAS και 5-100 μg/L με την EAAS.

➤ Φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Στα πρότυπα του “StandardMethods” 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. [55]

Οι μέθοδοι αυτοί προτείνονται και από την ΕΡΑ (EnvironmentalProtectionAgency), όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Χημικό είδος	No. αναλυτικής μεθόδου	Χρήση	Οργανολογία	Όριο ανίχνευσης	Μονάδες
Cr ολικό	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
Cr ολικό	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
Cr(VI)	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
Cr ολικό	EPA 6010B	Ανάλυση ιχνών στοιχείων σε υδάτινες μήτρες	ICP-AES	4,7	μg/L
Cr ολικό	EPA 6020	Ανάλυση στοιχείων σε υδάτινες μήτρες	ICP-MS	0,02	μg/L
Cr(VI)	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 2.4: Προτεινόμενες από την EPA αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού χρωμίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° :ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ, ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΦΑΣΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας εμφανίζουν περιορισμούς-μειονεκτήματα:

- Αντιοικονομικότητα των συμβατικών τεχνολογιών όταν οι συγκεντρώσεις χρωμίου στο προς επεξεργασία απόβλητο είναι χαμηλές (1-100 mg/L).
- Παραγωγή λύσος επιβεβαρυμμένης με συμπλοκοποιημένο χρώμιο από τη χημική καθίζηση.
- Υδατικά απόβλητα έκπλυσης στοιχείων ιοντοεναλλαγής επιβεβαρυμμένα 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.

3.2 Βιολογική Επεξεργασία

3.2.1 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 λιγότερο επικίνδυνο και αδιάλυτο τρισθενές. Μερικοί από αυτούς είναι οι: *Pseudomonas anbigua G-1*, *Pseudomonas fluorescence LB 300*, *Escherichiacoli* 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 δύναται να ανάγουν μέσω της βιολογικής τους δραστηριότητας το Cr(VI).
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 δοτών ηλεκτρονίων (electron donors), δηλαδή ατόμων ή ριζών τα οποία δίνουν τα ηλεκτρόνια που απαιτούνται κατά την αναγωγή του εξασθενούς 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.

3.2.2 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 βιοσυσσώρευση, η βιοπροσρόφηση, η ενζυματική αναγωγή μπορούν να καταλύσουν αναγωγικές αντιδράσεις, όπως η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Στην πραγματικότητα, η αναγωγή του εξασθενούς

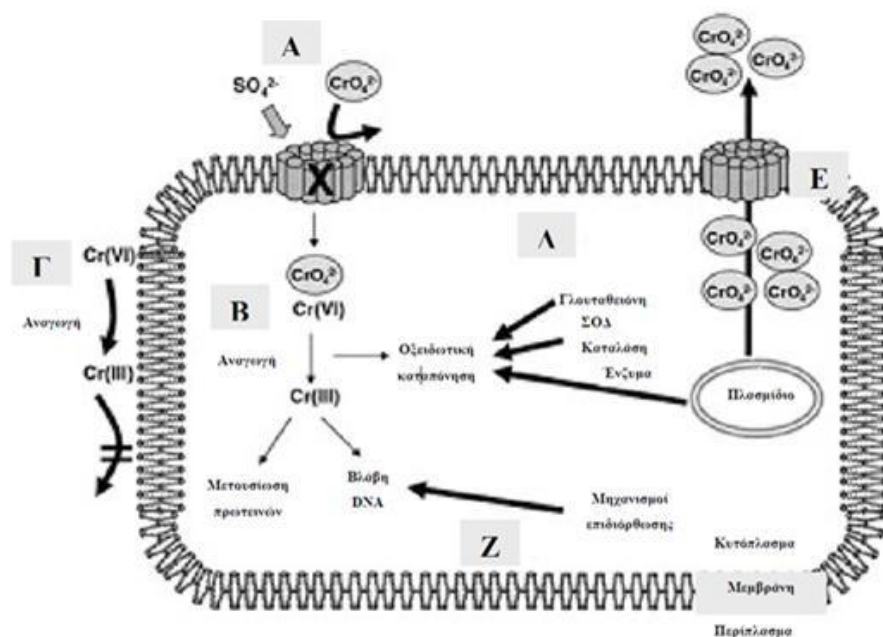
χρωμίου είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί τη μεταφορά/παροχή ηλεκτρονίων.

3.2.3 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).

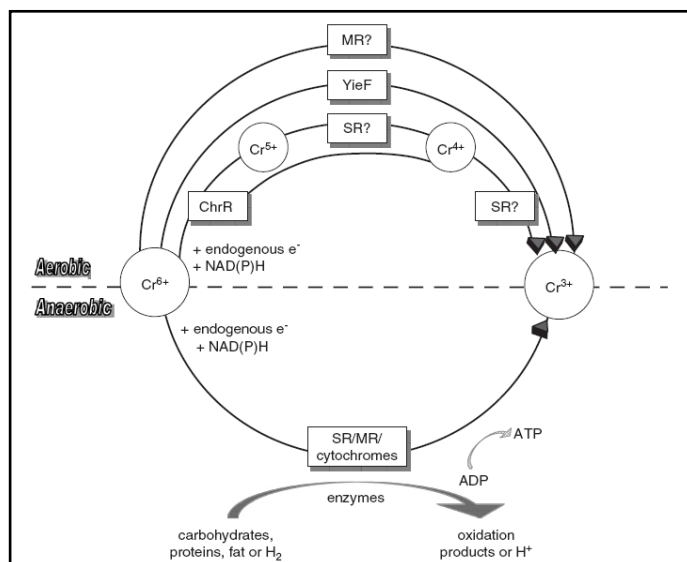
Οι μηχανισμοί αυτοί αποτελούν ουσιαστικά μηχανισμούς προστασίας έναντι των τοξικών επιδράσεων του χρωμίου, όπως απεικονίζεται και στο σχήμα 3.2.1.



Σχήμα 3.2.3.1: 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 3.2.2 Η βιολογική αναγωγή είναι οικονομικά αποδεκτή 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)

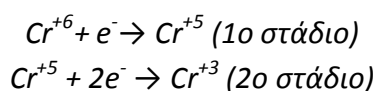


Σχήμα 3.3.3.2: . Μηχανισμός ενζυμικής αναγωγής Cr(VI) υπό αερόβιες (άνω μέρος) και αναερόβιες (κάτω μέρος) συνθήκες. (61)

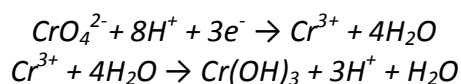
➤ Αερόβια Βιολογική Αναγωγή

Στην περίπτωση της αερόβιας μικροβιακής αναγωγής, η διεργασία της αναγωγής οφείλεται σε διαλυτές πρωτεΐνες που βρίσκονται στο κυτταρόπλασμα 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 έρευνες 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 του *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 κάτω από αερόβιες συνθήκες. (61)

Μικροοργανισμοί αερόβιας αναγωγής χρωμίου
Pseudomonas aeruginosa
Alcaligenes eutrophus
Pseudomonas fluorescens
Pseudomonas synxantha
Bacillus spp.

Escherichia coli ATCC 33456
Shewanella alga
Pseudomonas maltophilia O-2
Bacillus megaterium TKW3

Πίνακας 3.1: Μικροοργανισμοί αερόβιας αναγωγής χρωμίου (61)

➤ **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 CrO₄²⁻ και η προσέγγιση των χρωμικών ανιόντων στις αρνητικά φορτισμένες βακτηριακές επιφάνειες επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μηχανισμών ειδικής προσρόφησης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότεροι μικροοργανισμοί που δρουν κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

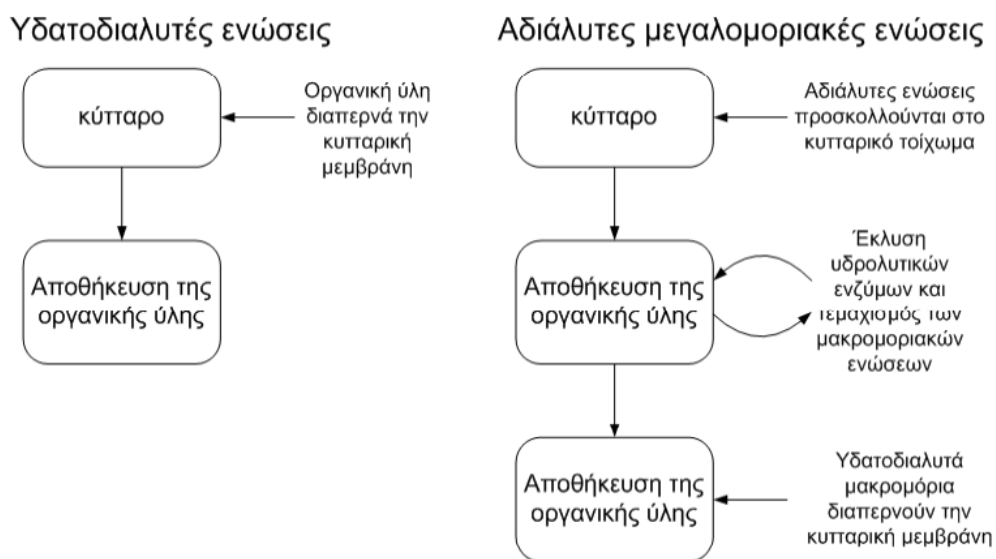
Μικροοργανισμοί αναερόβιας αναγωγής χρωμίου	
Pseudomonas dechromaticans	Escherichia coli
Pseudomonas chromatophilia	Achromobacter Eurydice
Aeromonas dechromatica	Micrococcus roseus
Bacillus cereus	Enterobacter cloacae
Bacillus subtilis	Desulfovibrio desulfuricans
Pseudomonas aeruginosa	Desulfovibrio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

Πίνακας 3.2: Μικροοργανισμοί αναερόβιας αναγωγής χρωμίου (61)

➤ Βιοπροσρόφηση

Οι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη των βακτηρίων και αποθηκεύονται μέσα στο κύτταρο. Η βιοπροσρόφηση των υδατοδιαλυτών ενώσεων λαμβάνει χώρα σε 5 έως 20 λεπτά. Οι μη υδατοδιαλυτές ενώσεις, προσκολλώνται στα τριχίδια του κυττάρου, το οποίο εκκρίνει υδρολυτικά ένζυμα, με τα οποία τις διασπά σε άλλες μικρομοριακές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορούν, στη συνέχεια, να προσροφηθούν μέσα στο κύτταρο.

Ο μηχανισμός της βιοπροσρόφησης



Σχήμα 3.2.3.3: Μηχανισμόςβιοπροσρόφησης. [34],[35]

➤ 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. [54]

Σε έρευνες, οι T. Srinath et al. (2001), ταυτοποίησαν δύο βακτηριακά στελέχη, τα *Bacillus circulans* και *Bacillus megaterium*, μεικρότητα βιοσυσσώρευσης 34,5 και 32 mgCr(VI)/g ξηρού βάρους αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα βακτήρια κατόρθωσαν να απομακρύνουν Cr(VI) από υδατικά απόβλητα αρχικής συγκέντρωσης 50 mgCr(VI)/L σε 24 h. [54]

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 mgCr(VI)/L. Ωστόσο, όταν η αρχική συγκέντρωση μεταβλήθηκε στα 100 mgCr(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. [56]

3.3 Διφασικοί βιοαντιδραστήρες

Η συγκέντρωση του ρύπου-τοξικού παράγοντα στα υγρά απόβλητα αποτελεί την κυριότερη πρόκληση στην εφαρμογή βιολογικής επεξεργασίας. Συγκεντρώσεις πάνω από το όριο αντοχής (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.

3.3.1. Περιγραφή διφασικών βιοαντιδραστήρων

Το 1996 διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τους A.J.Daugulis and L.D.Collins(42) 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 3.3.1). 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. (43)

Έχει δειχθεί πρόσφατα ότι η αντικατάσταση της υγρής οργανικής φάσης σε TPPBs με στερεό πολυμερές (πλαστικό) είναι εφικτή. Η χρήση πολυμερών στους βιοαντιδραστήρες στερεής- υγρής φάσης (Two-phasesolidliquidbioreactors- TPSLB) επιτρέπει την ειδική προσρόφηση διαφόρων χημικών ουσιών. Τα πολυμερή γενικά έχουν ιδιαίτερα χαμηλό κόστος και μπορούν να διαμορφωθούν σε πολλά σχήματα και μεγέθη που επιτρέπουν την αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας. Τα πολυμερή μπορεί να αποτελούνται από διαφορετικά είδη μονομερών. Το είδος του μονομερούς που θα χρησιμοποιηθεί και η ενδεχόμενη χημική τροποποίησή του καθορίζει τις χημικές ουσίες που μπορούν να προσδεθούν ειδικά στο πολυμερές. Τέλος, επιλέγονται πολυμερή τα οποία είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και εξασφαλίζουν τη βιωσιμότητα του συστήματος.

Με τη χρήση TPSLBέχει επιτευχθεί η βιοαποικοδόμηση υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών όπως φαινολών, διχλωροφαινολών (DCPs) και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PHAs).[65]

3.3.2 Εφαρμογές διφασικών βιοαντιδραστήρων σε υδατικά απόβλητα

Οι διφασικοί βιοαντιδραστήρες [TwoPhasePartitioningBioreactors (TPPBs)] στερεής-υγρής φάσης έχουν εφαρμοστεί σε πειραματική κλίμακα για την επεξεργασία διαφόρων αποβλήτων. Οι TPPBs στερεής-υγρής φάσης αποτελούνται από μία υδατική φάση στην οποία αναπτύσσεται η κυτταρική βιομάζα και από στερεή φάση, συνήθως κάποιο πολυμερές μη τοξικό και μη βιοαποικοδομήσιμο, η οποία διαχωρίζει τοξικά υποστρώματα με βάση την διατήρηση μιας θερμοδυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στις δύο φάσεις. Μία αρχική εφαρμογή των βιοαντιδραστήρων στερεής-υγρής φάσης αφορά τη βιο-αποικοδόμηση του διφαινυλίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως στερεή φάση χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές HytreI™, ένα θερμοπλαστικό ελαστομερές πολυεστέρα. Μέσω της λειτουργία του βιοαντιδραστήρα επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του τοξικού ρύπου, ο οποίος σε αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις δρα παρεμποδιστικά για την μικροβιακή απομάκρυνσή του.

Μία ακόμα εφαρμογή των βιοαντιδραστήρων στερεής-υγρής φάσης, αφορά την βιο-αποικοδόμηση του τολουολίου. Σε αυτή την εφαρμογή ως στερεή φάση χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή σφαιρίδια στυρολίου-βουταδιένιου και η χρήση του διφασικού συστήματος βελτίωσε σημαντικά την απόδοση του μονοφασικού συστήματος.[66],[67]

3.3.3 Άλλες εφαρμογές των TPPBs

Απορρύπανση αέριων παροχών

Η χρήση διφασικών βιοαντιδραστήρων έχει προταθεί και στην περίπτωση αέριων ρευμάτων επιβεβαρυσμένων με οργανικούς ρύπους. Για παράδειγμα, πολλές βιομηχανίες παράγουν αέρια παραπροϊόντα που περιέχουν σε χαμηλές συνήθως συγκεντρώσεις πτητικές οργανικές ενώσεις (ΠΟΕ-VOCs). Οι τελευταίες θεωρούνται ξενοβιοτικοί παράγοντες. Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας των VOCs περιλαμβάνουν απορρόφηση, καύση κ.α. Ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών δεν είναι συμφέρουσα οικονομικά και η βιολογική επεξεργασία είναι η μόνη βιώσιμη λύση. Η συνηθέστερη βιολογική επεξεργασία για απομάκρυνση VOCs από αέρια ρεύματα περιλαμβάνει τη χρήση βιοφίλτρων. Τα αέρια ρεύματα διαπερνούν το φίλτρο, απορροφούνται από τα κύτταρα και υποβαθμίζονται σε ακίνδυνες ενώσεις. Ωστόσο, η τεχνολογία των βιοφίλτρων υπόκειται σε ποικίλους περιορισμούς (π.χ. ευαισθησία σε διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των VOCs, δυσκολία επικράτησης ομοιογενών συνθηκών pH,

θερμοκρασίας στο φίλτρο). Ως εκ τούτου, η χρήση διφασικών βιοαντιδραστήρων (TRPBs) προτάθηκε και σε αυτή την περίπτωση. Το κλειδί στην εφαρμογή των TRPBs για την απομάκρυνση αέριων οργανικών ρυπαντών είναι η παρουσία του οργανικού διαλύτη που κατακρατεί τις υδρόφοβες οργανικές ενώσεις. Τα συστήματα που έχουν διαμορφωθεί αποτελούνται από μία στήλη απορρόφησης (με τον οργανικό διαλύτη ως το ροφητικό υγρό), η οποία σε σειρά συνδέεται με το διφασικό βιοαντιδραστήρα. Μετά την συγκράτηση από το διαλύτη, οι πτητικές οργανικές ενώσεις οδηγούνται στον TRPB, όπου βάσει της μικροβιακής δραστηριότητας διατίθεται συνεχώς από την οργανική φάση στα κύτταρα και ο αναγεννημένος οργανικός διαλύτης επιστρέφει εκ νέου στη στήλη απορρόφησης. (43) Αντίστοιχα διφασικά συστήματα προτάθηκαν και για την απομάκρυνση υδρόθειου από βιοαέριο [42], αλλά και αέριου μεθανίου[44].

Απορρύπανση στερεών αποβλήτων-εδαφών

Η τεχνολογία των TRPBs μπορεί να βρει επιτυχή εφαρμογή και στην επεξεργασία στερεών αποβλήτων και την αποκατάσταση εδαφών ρυπασμένων με ξενοβιοτικές ενώσεις. Δύο περιπτώσεις έχουν εξεταστεί:

- (i) Άμεση επαφή του οργανικού διαλύτη με το στερεό δείγμα και μετέπειτα χρήση του σε διφασικό βιοαντιδραστήρα. Κατά την έρευνα του A.J.Daugulis (2001) δημιουργήθηκε μία τεχνητή κηλίδα βενζενίου, τολουενίου και ξυλενίου σε άμμο. Φέρνοντας σε επαφή το αμμώδες χώμα με ελαϊκή αλκοόλη (oleylalcohol) απομακρύνθηκε το 99% των οργανικών ενώσεων και στάλθηκαν σε διφασικό βιοαντιδραστήρα δεσμευμένα στην οργανική φάση. Το υπόλοιπο 1% ξεπλύθηκε με νερό και στάλθηκε στο βιοαντιδραστήρα ως υδατική φάση. Τελικά, στον TRPB οι οργανικοί ρύποι όπου μεταβολίστηκαν. Η οργανική φάση χρησιμοποιήθηκε εκ νέου επιτυχώς σε άλλη κηλίδα. (43)
- (ii) Έμμεση απομάκρυνση του οργανικού ρύπου με εξάτμιση, απορρόφηση-συγκράτηση από οργανικό διαλύτη, μετακίνηση και επεξεργασία σε διφασικό βιοαντιδραστήρα. Σε πειραματικές δοκιμές του A.J.Daugulis (2001), το 93% του βενζενίου από στερεό δείγμα με επίπεδο ρύπανσης 11 kg βενζενίου/m³ απομακρύνθηκε από το δείγμα και υποβαθμίστηκε βιολογικά σε 2 h. (43)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Όργανα και Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν:

- Γλυκόζη
- CH₃COONa
- 1,5-diphenylcarbazine (reagent grade)
- K₂Cr₂O₇
- DNS
- NH₄Cl
- K₂HPO₄
- KHPO₄
- MgSO₄·7H₂O

Η παρασκευή του αντιδραστήριου 1,5-diphenylcarbazine, πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση 0,25 g από σκόνη diphenylcarbazine σε 50 mL καθαρής ακετόνης. Το αντιδραστήριο διατηρήθηκε σε αδιαφανές μπουκάλι υπό 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)
- Συσκευή διήθησης υπο κενό

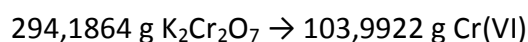
4.2 Προέλευση μικροοργανισμών

Για τον εμβολιασμό του βιαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε εγκλιματισμένη μικτή καλλιέργεια που προήλθε από τον αναερόβιο χωνευτήρα του βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρης. 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 Θρεπτικό Υλικό

Ως θρεπτικά υλικά για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά.

- Ένα 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 ($K_2Cr_2O_7$). Η παρασκευή όλων των διαλυμάτων Cr(VI) κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων έγινε με χρήση $K_2Cr_2O_7$ και βασίστηκε στην αντιστοιχία:



Συστατικό	Συγκέντρωση g/L
Γλυκόζη	4
NH_4Cl	2
K_2HPO_4	1,75
$KHPO_4$	0,5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	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)
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	22,5
NH_4Cl	35,9
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	16,2
KCl	117
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1,80
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2,70
H_3BO_3	0,51
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0,24
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,23
$ZnCl_2$	0,19
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,20
H_2WO_4	0,01

Πίνακας 4.2 : Σύσταση διαλύματος ιχνοστοιχείων.

- Το δεύτερο θρεπτικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το YMaxτο οποίο αποτελεί ένα πλούσιο σε συστατικά θρεπτικό μέσο. Το YMax περιέχει:

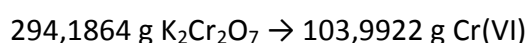
Συστατικά	Συγκέντρωση (g/L)
Yeast Extract	5
Peptone	10
Glucose	10

Πίνακας 4.3 : Σύσταση θρεπτικού YMax

4.4 Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας

Παρασκευή διαλυμάτων Cr(VI)

Η παρασκευή όλων των διαλυμάτων Cr(VI) κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων έγινε με χρήση $K_2Cr_2O_7$ και βασίστηκε στην αντιστοιχία:



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 φασματοφωτομετρική μέτρηση ακολουθεί την παρακάτω μεθοδολογία.

Αρχικά, πραγματοποιείται η αραιώση του δείγματος, ώστε η συγκέντρωση μετά αραιώσης να κυμαίνεται μεταξύ 0-1,5 mgCr(VI)/L. Ο τελικός όγκος του δείγματος είναι 50 mL. Στο δείγμα προστίθεται 1 mL διαλύματος diphenylcarbazide και 2-3 σταγόνες πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4). Το δείγμα καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και αναδεύεται για 5 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 απιονισμένο νερού, αντί διαλύματος Cr(VI).

Η συγκέντρωση του δείγματος προκύπτει:

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

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 δινιτροσαλικυλικού οξέος κατά τη θέρμανσή του πάνω από τους 70°C. Το σύμπλοκο εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 540 nm.

Αρχικά, πραγματοποιείται αραίωση του δείγματος, ώστε η συγκέντρωση μετά αραίωσης 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, αφού φθάσει σε θερμοκρασία δωματίου, 4 mL απιονισμένου νερού.

Επιλέγεται στο φωτόμετρο μήκος κύματος 540 nm. Μηδενίζεται το όργανο με αντίστοιχο διάλυμα που περιέχει απιονισμένο νερό. Μετράται η απορρόφηση του διαλύματος άγνωστης συγκέντρωσης γλυκόζης.

Η συγκέντρωση του δείγματος προκύπτει:

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

Παρασκευή αντιδραστηρίου diphenylcarbazine

Διαλυτοποίηση 0,25 g από σκόνη diphenylcarbazine σε 50 mL καθαρής ακετόνης. Διατήρηση του αντιδραστηρίου σε αδιαφανές μπουκάλι, υπό ψύξη για 4 ημέρες.

4.5 Προκαταρκτικά πειράματα

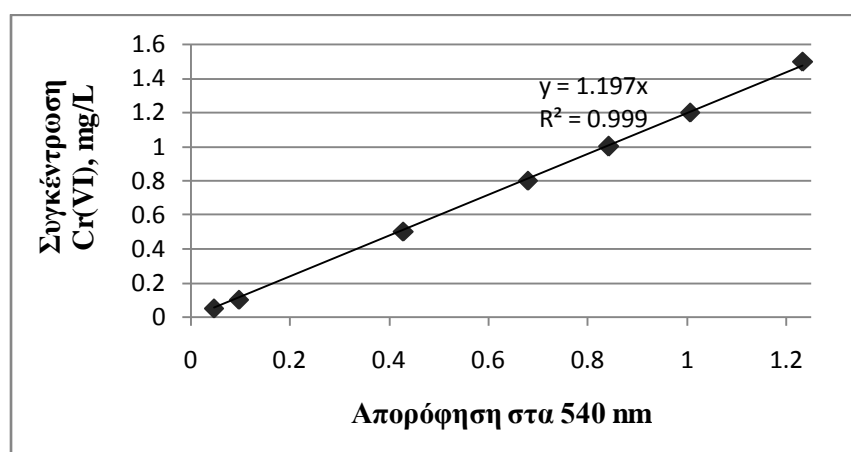
4.5.1 Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού-Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση Cr(VI)

Αρχικά, βαθμονομήθηκε το φασματοφωτόμετρο ορατού για μέτρηση Cr(VI) και κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς ως εξής:

- Παρασκευάστηκε διάλυμα 50 mgCr(VI)/L, με διαλυτοποίηση κατάλληλης ποσότητας 0,1414 gK₂Cr₂O₇ σε 1 L απιονισμένο νερό.
- Στη συνέχεια, με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των συγκεντρώσεων που παρατίθενται στον Πίνακα 4.4 και όγκου 50 mL.
- Προστέθηκε σε κάθε διάλυμα 1 mL διαλύματος diphenylcarbazide και 2-3 σταγόνες πυκνό H₂SO₄.
- Τύλιξη των δειγμάτων με αλουμινόχαρτο και ανάδευση για 5 min για την ανάπτυξη του χρώματος. Μέτρηση με φασματοφωτόμετρο ορατού στα 540 nm.

Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου ορατού	
Συγκέντρωση Cr(VI), mg/L	Απορρόφηση
0,05	0,046
0,1	0,097
0,5	0,428
0,8	0,679
1	0,842
1,2	1,006
1,5	1,233

Πίνακας 4.4: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς.



Διάγραμμα 4.1: Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτομέτρου ορατού για μέτρηση Cr(VI).

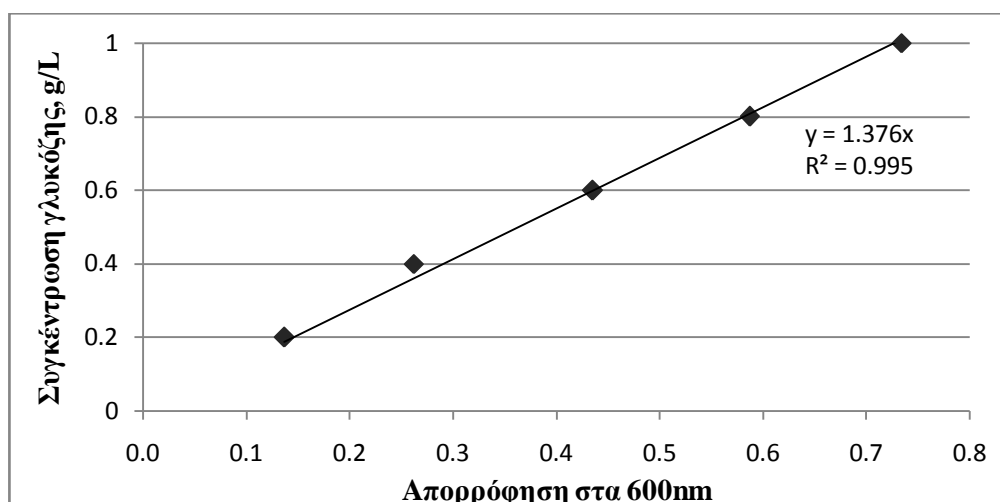
4.5.2 Βαθμονόμηση φασματοφωτόμετρου ορατού-Καμπύλη αναφοράς για μέτρηση γλυκόζης

Βαθμονομήθηκε το φασματοφωτόμετρο ορατού για μέτρηση γλυκόζης και κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς ως εξής:

- Παρασκευάστηκε διάλυμα γλυκόζης 1 g/L και με κατάλληλες αραιώσεις προέκυψαν διαλύματα γλυκόζης 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 και 1 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.

Βαθμονόμηση φασματοφωτόμετρου ορατού	
Συγκέντρωση γλυκόζης, g/L	Απορρόφηση
0,2	0,137
0,4	0,262
0,6	0,435
0,8	0,587
1	0,734

Πίνακας 4.5: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς για γλυκόζη.



Διάγραμμα 4.2: Καμπύλη βαθμονόμησης φασματοφωτόμετρου ορατού για μέτρηση γλυκόζης.

4.6: Πειραματικοί κύκλοι

4.6.1: 1^{ος} πειραματικός κύκλος.

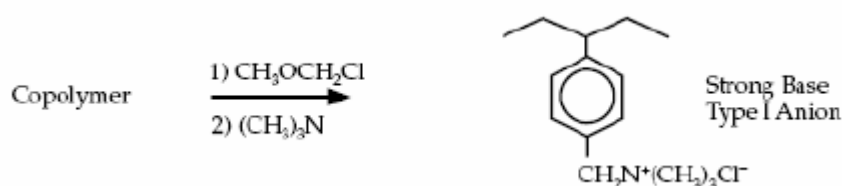
➤ Επιλογή κατάλληλου προσροφητικού μέσου για την υλοποίηση του TPSLB

Αρχικά, έπρεπε να βρούμε το κατάλληλο στερεό προσροφητικό υλικό που να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Να προσροφά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI), ώστε η εναπομείνασα συγκέντρωση του Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα να μην είναι τοξική για την εγκλιματισμένη λάσπη.
2. Η προσρόφηση να είναι αντιστρεπτή. Καθώς οι μικροοργανισμοί απομακρύνουν την εναπομείνασα ποσότητα του Cr(VI) που παραμένει στο υδατικό διάλυμα έπειτα από την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, χρωμικά ιόντα να μεταφέρονται από το στερεό προσροφητικό στο υδατικό διάλυμα για την εκ νέου αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας.
3. Να μην είναι τοξικό για την εκλιματισμένη λάσπη.

Διαφορετικά στερεά προσροφητικά ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από υδατικό διάλυμα Cr(VI). Αρχικά μελετήθηκε η ρητίνη Dowex™ 1X8-100, ACROSOrganics™.

Ρητίνη Dowex™ 1X8-100 ACROSOrganics™



Σχήμα 4.6.1.1 Σύνθεση της ρητίνης Dowex™ 1X8-100 ACROSOrganics™

Προκειμένου να ελέγξουμε την ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών ιόντων από την ρητίνη δημιουργήσαμε δοκίμια που περιείχαν 50ml υδατική φάσης 1000ppmCr(VI) και διαφορετική ποσότητα από την ρητίνη (0,5- 2g). Η υδατική φάση των 1000ppm ρυθμίστηκε σε pH 5 και 6 με τη χρήση NaOH 0,1M. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό ανάδευση για 24 ώρες στους 25°C. Μετά το πέρας των 24 ωρών το δείγμα διηθήθηκε υπό κενό και διαχωρίστηκε η στερεή από την υγρή φάση. Στην υγρή φάση προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr(VI). Η ποσότητα που

προσροφήθηκε από τη ρητίνη ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής και της τελικής συγκέντρωσης Cr(VI), καθώς με μέτρηση σε AAS, βρέθηκε ότι η ποσότητα του Cr(VI) αντιστοιχούσε στην ολική ποσότητα χρωμίου.

Στη συνέχεια, έπρεπε να ελεγχθεί το κατά πόσο η ρητίνη προσροφά αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα και βάση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για να ελέγξουμε το κατά πόσον είναι δυνατή η εκρόφηση των χρωμικών ιόντων δημιουργήσαμε δοκίμια που περιείχαν 0,5g της ρητίνης, τα οποία είχαν προηγουμένως προσροφήσει 49,67 mgCr(VI) από υδατικό διάλυμα 1000ppm με pH είτε 5 είτε 6, και 50 ml απιονισμένου νερού. Το δοκίμιο παρέμεινε υπό ανάδευση για συνολικά 72 ώρες στους 25°C και γινόταν δειγματοληψία κάθε 24 ώρες.

Επιπλέον, προκειμένου να ελέγξουμε τη δυνατότητα εκρόφησης των χρωμικών ιόντων από τη ρητίνη στο θρεπτικό μέσο δημιουργήσαμε δοκίμια που περιείχαν 0,5g της ρητίνης, τα οποία είχαν προηγουμένως προσροφήσει 49,67 mgCr(VI) από υδατικό διάλυμα 1000ppm με pH είτε 5 είτε 6, και 50 ml από το υγρό θρεπτικό που χρησιμοποιήθηκε στον βιοαντιδραστήρα στερεής-υγρής φάσης. Το δοκίμιο παρέμεινε υπό ανάδευση για συνολικά 24 ώρες στους 25°C. Μετά το πέρας των 24 ωρών προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση του θρεπτικού μέσου.

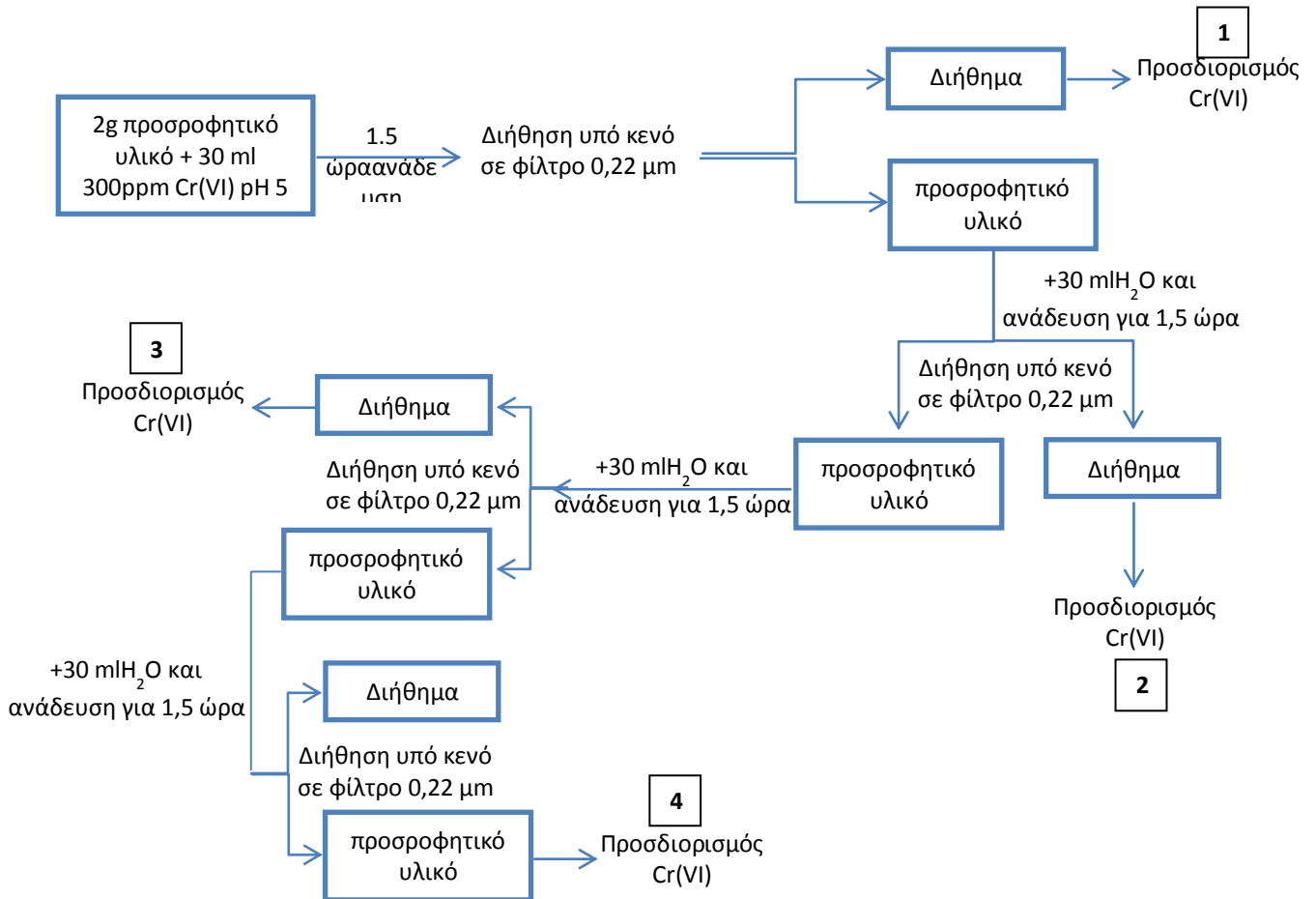
Φυσικά και τεχνητά προσροφητικά

Αρχικά μελετήθηκε η ικανότητα διαφόρων φυσικών προσροφητικών (τέφρα, ασβεστόλιθος, φλοιός ρυζιού και πυρηνόξυλο (έπειτα από κατεργασία στους 550°C) ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν αποτελεσματικά τα χρωμικά ιόντα από υδατική φάση 1000ppmCr(VI). Προς αυτή την κατεύθυνση, δημιουργήθηκαν δοκίμια που περιείχαν καθένα από τα προσροφητικά υλικά και υδατική φάση 1000ppmCr(VI) με pH 5.5 σε αναλογία 67g/L. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό ανάδευση για 1,5 ώρα στους 25°C και στη συνέχεια προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα εύρεσης ενός στερεού προσροφητικού που θα προσροφά αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από υδατική φάση 300 ppm. Προς αυτή την κατεύθυνση ελέγχθηκαν τέσσερα φυσικά υλικά (οξείδιο του αργιλίου, ασβεστόλιθος, ζεόλιθος και μπετονίτης) και δύο τεχνητά υλικά (Cloisite®Na⁺ και Cloisite® 30B) ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν αποτελεσματικά χρωμικά ιόντα από υδατικό διάλυμα 300ppmCr(VI) με pH ίσο με 5. Καθένα από τα υλικά προστέθηκε σε δοκίμια που περιείχαν υδατική φάση 300ppmCr(VI) και pH ίσο με 5 (ρύθμιση με 0.1MNaOH) σε αναλογία 67g/L. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα 1,5 ώρας σε θερμοκρασία 25°C. Μετά το πέρας της 1,5 ώρας προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Cr(VI) στην υδατική φάση.

Έλεγχος αντιστρεπτότητας της προσρόφησης

Προκειμένου να ελεγχθεί η αντιστρεπτότητα της προσρόφησης ακολουθήθηκε η ακόλουθη πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 4.6.1.2 Πειραματική διαδικασία για τον έλεγχο της αντιστρεπτότητας της προσρόφησης των χρωμικών ιόντων από τα διάφορα προσροφητικά.

Έλεγχος τοξικότητας του επιλεγμένου προσροφητικού

Προκειμένου να ελεγχθεί η τοξικότητα του επιλεγμένου προσροφητικού μέσου για την εγκλιματισμένη καλλιέργεια δημιουργήθηκαν δοκίμια που περιείχαν πυκνή εγκλιματισμένη καλλιέργεια και το επιλεγμένο προσροφητικό σε αναλογία 67g/L. Τα δοκίμια επώαστηκαν υπό ανάδευση στους 25°C για χρονικό διάστημα μίας εβδομάδας και στη συνέχεια ελέγχθηκε η τοξικότητα προσροφητικού με επίστρωση σε τριβλία. Έπειτα από επώαση των τριβλίων στους 25°C για χρονικό διάστημα 48 ωρών ελέγχθηκε η έλλειψη τοξικότητας του προσροφητικού.

4.6.2: 2^{ος} πειραματικός κύκλος.

➤ Έλεγχος μικροβιακής απομάκρυνσης με χρήση διφασικού συστήματος.

Με χρήση της μεικτής εγκλιματισμένης καλλιέργειας που προήλθε από την αναερόβια λάσπη του βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρυσης που αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή για μικροβιακή απομάκρυνση του Cr(VI) χρήση του προσροφητικού Cloisite® 30B έγινε η μελέτη του διφασικού συστήματος με μία υγρή και μία στερεή φάση.

Προς αυτή την κατεύθυνση δημιουργήσαμε τρία διαφορετικά δοκίμια:

• Δοκίμιο 1:

- 50ml συνθετικού αποβλήτου με 150ppmCr(VI)
- 50ml πυκνής εγκλιματισμένης καλλιέργειας
- 6.67 g Cloisite® 30B

• Δοκίμιο 2:

- 50ml συνθετικού αποβλήτου με 150ppmCr(VI)
- 50ml συνθετικού αποβλήτου χωρίς Cr(VI)
- 6.67 g Cloisite® 30B

• Δοκίμιο 3:

- 50ml συνθετικού αποβλήτου με 150ppmCr(VI)
- 50ml πυκνής εγκλιματισμένης καλλιέργειας

Κάθε ένα από τα δοκίμια παρέμεινε υπό διαρκή ανάδευση για χρονικά διάστημα 15 ημερών στους 25°C. Για κάθε ένα από τα δείγματα πραγματοποιούνταν μέτρηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) στο υδατικό διάλυμα.

4.6.3: 3^{ος} πειραματικός κύκλος.

➤ Βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τις βέλτιστες συνθήκες για τη διεργασία απομάκρυνσης Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο, προσπαθήσαμε να βρούμε τη βέλτιστη οργανική φόρτιση που αυξάνει το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI).

1. Αρχικά, ελέγξαμε την ανταπόκριση του συστήματος σε αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης από τα 4 στα 8g/L.

Για να μελετήσουμε την ανταπόκριση του συστήματος στην αύξηση της γλυκόζης, που αποτελεί την πηγή άνθρακα, δημιουργήσαμε τα εξής δοκίμια:

• **Δοκίμιο 1:**

- 50ml συνθετικού αποβλήτου με 150ppmCr(VI) και 8g/L γλυκόζη
- 50ml πυκνής εγκλιματισμένης καλλιέργειας
- 6.67g Cloisite® 30B

• **Δοκίμιο 2:**

- 50ml συνθετικού αποβλήτου με 150ppmCr(VI) και 8g/L γλυκόζη
- 50ml συνθετικού αποβλήτου χωρίς Cr(VI) με 4g/L γλυκόζη
- 6.67g Cloisite® 30B

• **Δοκίμιο 3:**

- 50ml συνθετικού αποβλήτου με 150ppmCr(VI) και 8g/L γλυκόζη
- 50ml πυκνής εγκλιματισμένης καλλιέργειας

Τα δοκίμια επωάστηκαν στους 25°C υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα 15 ημερών και προσδιορίστηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cr(VI) σε σχέση με το χρόνο επώασης.

2. Τροποποίηση του συνθετικού αποβλήτου

Προκειμένου να βελτιώσουμε την απόδοση του διφασικού συστήματος ως προς την απομάκρυνση του Cr(VI), ελέγξαμε την απόκριση του συστήματος στην χρήση ενός πιο πλούσιου θρεπτικού μέσου του Ymax. Για τον έλεγχο της απόκρισης του συστήματος στην προσθήκη του πλούσιου θρεπτικού δημιουργήθηκαν δοκίμια που περιείχαν την εγκλιματισμένη μεικτή καλλιέργεια σε Ymax με 150 ppmCr(VI) και 66.7 g/L Cloisite® 30B. Προκειμένου να ελέγξουμε το κατά πόσο η τροποποίηση του αποβλήτου επηρεάζει και τη διαδικασία απομάκρυνσης του Cr(VI) αυτή καθ' εαυτή δημιουργήσαμε ένα επιπλέον δοκίμιο που περιείχε αποκλειστικά την εγκλιματισμένη μεικτή καλλιέργεια σε Ymax με 150 ppmCr(VI).

3. Κατασκευή βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας και αρχική λειτουργία με απόβλητο Υmax.

Προκειμένου να μελετήσουμε διεξοδικότερα το διφασικό σύστημα, και τις επιμέρους παραμέτρους του δημιουργήσαμε έναν βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας συνολικού όγκου 2L. Για τη δημιουργία του βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε γυάλινη φιάλη Duran 2L και η ανάδευση του περιεχομένου πραγματοποιούνταν με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Ως εμβόλιο στο διφασικό σύστημα χρησιμοποιήθηκε εγκλιματισμένη λάσπη η οποία είχε εκ νέου εγκλιματιστεί σε Υmax μέσω διαδοχικών ανακαλλιεργειών στο συνθετικό αυτό απόβλητο. Το εμβόλιο ήταν της τάξης του 10% v/v. Στον αντιδραστήρα προστέθηκαν συνολικά 40g Cloisite® 30B. Ο αντιδραστήρας παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου και εξετάστηκε η λειτουργία του σε διαφορετικές συνθήκες για χρονικό διάστημα 73 ημερών. Κάθε κύκλος λειτουργίας είχε διαφορετική χρονική διάρκεια και περιελάμβανε τα εξής στάδια:

- Τροφοδοσία- 1L. Στην τροφοδοσία δεν πραγματοποιούνταν εκτοπισμός της αρχικής αέριας φάσης.
- Αντίδραση (Εικόνα 4). Η αντίδραση πραγματοποιούνταν χωρίς αερισμό σε πωματισμένη φιάλη.
- Καθίζηση για 2 ώρες (Εικόνα 5)
- Εκροή υπερκείμενου υγρού με [Cr(VI)] <1ppm- 1L.



Σχήμα 4.6.3.1. Φωτογραφία του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης κατά τη φάση της αντίδρασης.



Σχήμα 4.6.3.2. Φωτογραφία του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης κατά τη φάση της καθίζησης.

- ✓ Αρχικά, ο βιοαντιδραστήρας διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας που περιγράφηκε ανωτέρω τροφοδοτήθηκε κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας του με συνθετικό απόβλητο γ_{max} .

3. Απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο γ_{min}

Η τροποποίηση του συνθετικού αποβλήτου με την προσθήκη εκχυλίσματος ζύμης και πεπτόνης βελτίωσε σημαντικά τους ρυθμούς απομάκρυνσης του Cr(VI) κατά τη διάρκεια λειτουργία του βιοαντιδραστήρα. Προκειμένου να ελέγξουμε εάν είναι δυνατό να επιτύχουμε εξίσου υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου χρησιμοποιώντας μικρότερες συγκεντρώσεις γλυκόζης, εκχυλίσματος ζύμης και πεπτόνης τροποποιήσαμε εκ νέου το συνθετικό απόβλητο. Το νέο συνθετικό απόβλητο, που από εδώ και στο εξής θα αναφέρεται ως γ_{min} περιείχε 1g/L γλυκόζη, 0,5g/L εκχύλισμα ζύμης και 1g/L πεπτόνη.

4. Απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο γ_{med}

Επειδή με τη χρήση του γ_{min} έπεσε σημαντικά ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI), επιλέξαμε να τροποποιήσουμε εκ νέου τις συγκεντρώσεις της γλυκόζης, του εκχυλίσματος ζύμης και της πεπτόνης έτσι ώστε να δημιουργήσουμε ένα συνθετικό απόβλητο που να εξασφαλίζει στους μικροοργανισμούς τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για την επίτευξη υψηλών ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI). Έτσι το νέο συνθετικό απόβλητο, το γ_{med} , περιέχει 5g/L γλυκόζη, 2.5g/L εκχύλισμα

ζύμης και 5 g/L πεπτόνη. Ο βιοαντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε για πέντε διαδοχικούς κύκλους με το συνθετικό απόβλητο Ymed.

5. Διαφορετική ποσότητα Cloisite® 30B

Στη συνέχεια προκειμένου να ελέγξουμε την επίδραση της συγκέντρωσης του στερεού προσροφητικού στη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα, υλοποιήθηκε ένας βιοαντιδραστήρας διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης με 67.7 g/L Cloisite® 30B. Για την εκκίνηση του βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ως εμβόλιο εγκλιματισμένη καλλιέργεια που προήλθε από το βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης που περιγράφηκε στην παράγραφο 4 και περιείχε 40 g/L Cloisite® 30B. Ως συνθετικό απόβλητο χρησιμοποιήθηκε Ymed.

4.6.4 4^{ος} πειραματικός κύκλος: Σχεδιασμός βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων για απομάκρυνση Cr(VI)- τρόπος λειτουργίας.

Η συνεχής λειτουργία του αντιδραστήρα δεν θα μπορούσε να λειτουργήσει καθώς σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας μέρος του προσροφητικού θα απομακρυνόταν μαζί με την απορροή του αντιδραστήρα και η συγκέντρωσή του θα μειωνόταν συνεχώς επηρεάζοντας τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η απόδοση του αντιδραστήρα θα ήταν αναγκαία η προσθήκη νέου προσροφητικού γεγονός που καθιστά τη διαδικασία αντισυμβατική.

Προκειμένου να αποφευχθεί η απόρριψη του στερεού προσροφητικού σε κάθε κύκλο τροφοδοσίας, ο αντιδραστήρας λειτούργησε ως βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας (SBR). Σε κάθε κύκλο ακολουθήθηκαν τα ακόλουθα στάδια:

- Τροφοδοσία- 1.25 L. Στην τροφοδοσία δεν πραγματοποιούνταν εκτοπισμός της αρχικής αέριας φάσης.
- Αντίδραση.
- Καθίζηση για 3 ώρες
- Εκροή υπερκείμενου υγρού με [Cr(VI)] <1ppm- 1.25L.

Κατά τη διάρκεια της φάσης καθίζησης καθίζανε τόσο η βιομάζα όσο και το στερεό προσροφητικό. Το υπερκείμενο υγρό απομακρυνόταν με περισταλτική αντλία

της οποίας η είσοδος δεν έφθανε στον πυθμένα του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μην έχουμε σημαντική απομάκρυνση του στερεού προσροφητικού σε κάθε κύκλο λειτουργίας.

Όπως αναφέρθηκε τα βέλτιστα αποτελέσματα για την απομάκρυνση του Cr(VI) προέκυψαν από τη χρήση του συνθετικού αποβλήτου Ymed και τη χρήση του Cloisite 30B σε συγκέντρωση 67.7 g/L. Επομένως διατηρήσαμε αυτές τις συνθήκες στον εργαστηριακό αντιδραστήρα 3L που περιγράφηκε ανωτέρω. Για τον εμβολιασμό του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε η εγκλιματισμένη βιομάζα του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας με 67.7g/L Cloisite® 30B που περιγράφηκε. Ο εμβολιασμός ήταν της τάξεως του 20%.

Παρότι τα πειράματα στο Ymed πείραμα πραγματοποιήθηκαν στους 25°C, με την κατασκευή του βιοαντιδραστήρα μας δόθηκε η δυνατότητα διατήρησης σταθερής θερμοκρασίας >25°C. Επειδή, η εγκλιματισμένη καλλιέργεια προήλθε από αναερόβια λάσπη, η οποία απαρτίζεται κυρίως από μεσόφιλους μικροοργανισμούς, επιλέξαμε να εκκινήσουμε τον αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 35°C.

Κατά την εκκίνηση, ο βιοαντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε για δύο κύκλους με Ymed χωρίς Cr(VI). Κατά τον τρίτο κύκλο λειτουργίας τροφοδοτήθηκε με Ymed που περιείχε 840ppm Cr(VI). Κάθε κύκλος τροφοδοσίας είχε διάρκεια 48 ωρών και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής αντιστοιχούσε σε περίπου 4 ημέρες.





Σχήμα 4.6.4.1: Πρόσψη του εργαστηριακού διφασικού αναερόβιου αντιδραστήρα υγρής- στερεής φάσης.

Κεφάλαιο 5^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 1^{ος} πειραματικός κύκλος: έλεγχος επιλογής προσροφητικού

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.1 γίνεται σαφές ότι το ποσοστό προσρόφησης των χρωμικών ιόντων από την ρητίνη είναι εξαιρετικά υψηλό ακόμα και για τη χαμηλότερη ποσότητα ρητίνης (0,5g) που χρησιμοποιήθηκε.

Dowex (g)	Αρχική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)		Τελική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)		Ποσότητα Cr(VI) ανά μονάδα μάζας Dowex (mg/g) (q)		% Προσρόφηση	
	pH 5	pH 6	pH 5	pH 6	pH 5	pH 6	pH 5	pH 6
0.5	1000	1000	6.69	10.05	99.33	99.00	99.33	99.00
1	1000	1000	5.09	8.08	49.75	49.60	99.49	99.19
1.5	1000	1000	4.23	6.19	33.19	33.13	99.58	99.38
2	1000	1000	4.09	6.09	24.90	24.85	99.59	99.39

Πίνακας 5.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε δοκίμια που περιέχουν 50ml υδατικής φάσης 1000 ppmCr(VI) με pH 5 ή 6 και διαφορετικές ποσότητες από τη ρητίνη. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 24 ωρών

Επομένως, η ρητίνη πληρεί το πρώτο κριτήριο για τη χρήση της στο διφασικό βιοαντιδραστήρα στερεής- υγρής φάσης. Τα υψηλά ποσοστά προσρόφησης των χρωμικών ιόντων που εμφανίζει η ρητίνη εξασφαλίζουν ότι οι μικροοργανισμοί της εγκλιματισμένης καλλιέργειας δε θα εκτεθούν σε συγκεντρώσεις Cr(VI) που θα είναι τοξικές.

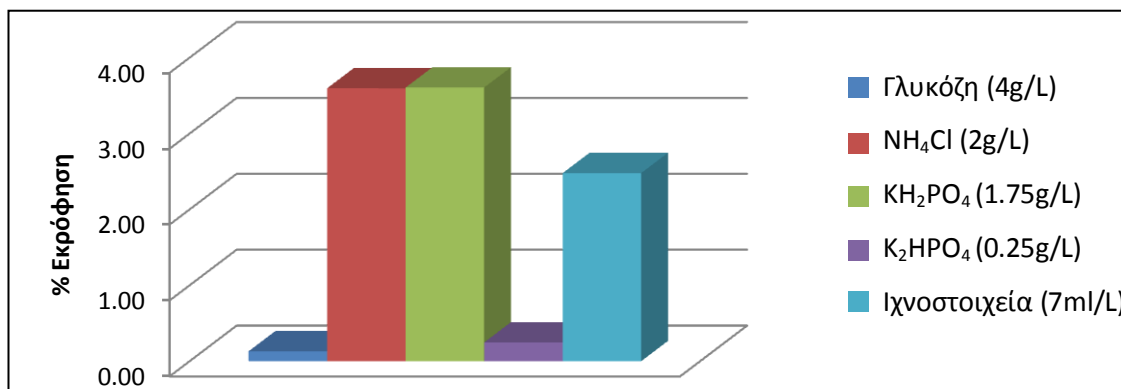
Το ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ιόντων από την ρητίνη στο θρεπτικό μέσο ήταν της τάξης του 6-7% ανάλογα με το pH της υδατικής φάσης από την οποία είχε γίνει η προσρόφηση των χρωμικών ιόντων (Πίνακας 5.2).

pH _{ads}	Αρχική προσροφημένη ποσότητα Cr(VI) (mg)		Τελική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)		Τελική προσροφημένη ποσότητα Cr(VI) (mg)		Ποσοστό εκρόφησης (%)	
	5	6	5	6	5	6	5	6
	49.67	49.50	69.1	61.7	46.21	46.41	6.96	6.23

Πίνακας 5.2: Το ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ιόντων σε δοκίμια που περιείχαν 0.5g ρητίνης που είχαν προσροφήσει χρωμικά ιόντα από υδατικό διάλυμα 1000 ppmCr(VI) με pH 5 ή 6 (pH_{ads}) και 50ml θρεπτικού μέσου. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία 25°C.

Υδατική φάση	Αρχική προσροφημένη ποσότητα (mg)	Τελική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)	Τελική προσροφημένη ποσότητα (mg)	% Εκρόφηση
Γλυκόζη (4g/L)	49.67	1.29	49.61	0.13
NH ₄ Cl (2g/L)	49.67	35.72	47.88	3.60
KH ₂ PO ₄ (1.75g/L)	49.67	35.82	47.88	3.61
K ₂ HPO ₄ (0.25g/L)	49.67	2.45	49.55	0.25
Ιχνοστοιχεία (7ml/L)	49.67	24.62	48.44	2.48

Πίνακας 5.3: Το ποσοστό εκρόφησης των χρωμικών ιόντων σε δοκίμια που περιείχαν 0.5g ρητίνης που είχαν προσροφήσει χρωμικά ιόντα από υδατικό διάλυμα 1000 ppmCr(VI) με pH 5 ή 6 και 50ml είτε από κάθε ένα από συστατικά του θρεπτικού μέσου. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία 25°C.



Σχήμα 5.1.1:Γραφική απεικόνιση της % εκρόφησης του πίνακα 4.6.

Όπως γίνεται εμφανές από τον Πίνακα 5.3 και το Σχήμα 5.1.1 το ποσοστό εκρόφησης είναι υψηλό για τα NH₄Cl, KH₂PO₄, K₂HPO₄ και τα ιχνοστοιχεία. Τα NH₄Cl, KH₂PO₄ και K₂HPO₄ αποτελούν ισχυρούς ηλεκτρολύτες και ιοντίζονται πλήρως στο νερό, σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις:

- $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
- $\text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

Τα ανιόντα που προκύπτουν σε κάθε μία από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι δυνατό να αντικαταστήσουν τα χρωμικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην ρητίνη με αποτέλεσμα την εκρόφηση τους στο υδατικό διάλυμα. Στα ιχνοστοιχεία υπάρχουν επίσης αρκετοί ισχυροί ηλεκτρολύτες (π.χ. KCl, NH₄Cl), των οποίων τα παραγόμενα ανιόντα μπορεί να οδηγήσουν σε απελευθέρωση των προσροφημένων χρωμικών ιόντων.

Επομένως, γίνεται φανερό ότι τα χρωμικά ιόντα προσδένονται στην ρητίνη με ιοντικούς δεσμούς και η προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή. Επομένως, η εκρόφηση των χρωμικών ιόντων από την ρητίνη δεν βασίζεται στην αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας αλλά εξαρτάται από την τροφοδοσία του συστήματος. Συνεπώς, η ρητίνη Dowex™ 1X8-100 ACROSOrganics™ δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεό προσροφητικό για την υλοποίηση του διφασικού βιοαντιδραστήρα.

➤ **Φυσικά προσροφητικά υλικά**

Προσροφητικό υλικό	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) (ppm)	Τελική συγκέντρωση Cr(VI) (ppm)	% Προσρόφηση	Αρχικό pH υδατικής φάσης	Τελικό pH υδατικής φάσης
Τέφρα	1000	770	23	5.5	12.9
Ασβεστόλιθος	1000	754	24.6	5.5	7.23
Φλοιός ρυζιού	1000	840	16	5.5	5.88
Πυρηνόξυλο (έπειτα από κατεργασία στους 550° C)	1000	880	12	5.5	11.5

Πίνακας 5.4. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε δοκίμια που περιέχουν 50ml υδατικής φάσης 1000 ppmCr(VI) με pH 5.5 και διαφορετικά φυσικά προσροφητικά μέσα σε συγκέντρωση 67g/L. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 1.5 ώρας.

Όπως γίνεται σαφές από τον πίνακα 5.4 κανένα από τα φυσικά προσροφητικά που χρησιμοποιήθηκαν δεν δύναται να προσροφήσει αποτελεσματικά τα χρωμικά ιόντα από την υδατική φάση. Επιπλέον, η χρήση της τέφρας και του κατεργασμένου πυρηνόξυλου απορρίπτεται και λόγω του αυξημένου pH της υδατικής φάσης που προκύπτει μετά το πέρας της 1,5 ώρας.

Από τη μελέτη των στερεών προσροφητικών μέσων έγινε σαφές ότι δεν δύναται να εντοπιστεί ένα μέσο που να προσροφά αποτελεσματικά και αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από υδατικό διάλυμα 1000 ppmCr(VI). Οπότε, στη συνέχεια, επιλέξαμε να μελετήσουμε τη δυνατότητα εύρεσης ενός στερεού προσροφητικού που θα προσροφά αντιστρεπτά τα χρωμικά ιόντα από υδατική φάση 300 ppm

Από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν μόνο το οξείδιο του αργιλίου και το Cloisite® 30B προσρόφησαν αποτελεσματικά τα χρωμικά ιόντα από την υδατική φάση.

Προσροφητικό υλικό	Αρχική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)	Τελική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)	% Προσρόφηση	Αρχικό pH υδατικής φάσης	Τελικό pH υδατικής φάσης
Οξείδιο του Αργιλίου (Al ₂ O ₃)	300	33.7	88.76	5	7.2
Ασβεστόλιθος	300	260	13.33	5	7.78
Ζεόλιθος	300	245	18.33	5	-
Μπετονίτης	300	269	10.33	5	9.3
Cloisite® NA+	300	171	43	5	8.6
Cloisite® 30B	300	98.6	67.13	5	8.32

Πίνακας 5.5. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) σε δοκίμια που περιέχουν 50ml υδατικής φάσης 300ppmCr(VI) με pH 5 και διαφορετικά προσροφητικά μέσα σε συγκέντρωση 67g/L. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 1.5 ώρας.

➤ **Al₂O₃ & Cloisite® 30B**

Στον πίνακα 5.6 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία για κάθε ένα από τα υλικά. Με βάση τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η διαδικασία της εκρόφησης είναι αντιστρεπτή τόσο στην περίπτωση του οξειδίου του αργιλίου όσο και στην περίπτωση του Cloisite® 30B. Ωστόσο, στην περίπτωση του Cloisite® 30B έχουμε ταχύτερη εκρόφηση, γεγονός που διευκολύνει τη λειτουργία του διφασικού βιοαντιδραστήρα, καθώς η υστέρηση που εμφανίζει η εκρόφηση των χρωμικών ιόντων από το οξείδιο του αργιλίου ενδεχομένως να καθυστερεί τη διαδικασία απομάκρυνσης του Cr(VI). Κάτι τέτοιο ισχύει σε περίπτωση που ο ρυθμός αναγωγής του Cr(VI) από τους μικροοργανισμούς είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό εκρόφησης των χρωμικών ιόντων από το προσροφητικό. Επομένως, το Cloisite® 30B επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη.

Διεργασία	Αρχική προσ/μένη ποσότητα Cr(VI)/μονάδα μάζας προσ/κου (mg/g) q_i	Τελική προσ/μένη ποσότητα Cr(VI)/μονάδα μάζας προσ/κου (mg/g) q_f	Αρχική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)	Τελική Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)	Ποσοστό προσ/σης (%)	Ποσοστό εκρόφησης (%)
Οξείδιο του Αργιλίου (Al₂O₃)						
Προσ/ση	0	3.99	300	33.7	88.77	-
Εκ/ση 1	3.99	3.90	0	6.18	-	2.32
Εκ/ση 2	3.90	3.87	0	2.17	-	0.83
Εκ/ση 3	3.87	3.85	0	1.1	-	0.43
Εκ/ση 4	3.85	3.84	0	1.07	-	0.42
Εκ/ση 5	3.84	3.82	0	1.03	-	0.40
Εκ/ση 6	3.82	3.81	0	1.07	-	0.42
Εκ/ση 7	3.81	3.79	0	0.77	-	0.30
Cloisite® 30B						
Προσ/ση	0.00	3.02	300	98.6	67.13	-
Εκ/ση 1	3.02	2.30	0	48.07	-	23.87
Εκ/ση 2	2.30	1.90	0	26.42	-	17.23
Εκ/ση 3	1.90	1.71	0	12.79	-	10.08
Εκ/ση 4	1.71	1.59	0	7.83	-	6.86
Εκ/ση 5	1.59	1.51	0	5.75	-	5.41
Εκ/ση 6	1.51	1.45	0	3.55	-	3.53
Εκ/ση 7	1.45	1.42	0	2.02	-	2.08

Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα της προσρόφησης (προσ/ση) και των διαδοχικών εκροφίσεων (εκ/ση) για δοκίμια που περιείχαν 30 ml υδατικού διαλύματος 300ppmCr(VI) με pH 5 και κάθε ένα από τα προσροφητικά (προσ/κα) σε αναλογία

67g/L. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για τα χρονικά διαστήματα που αναφέρονται. Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται στο σχήμα 30.

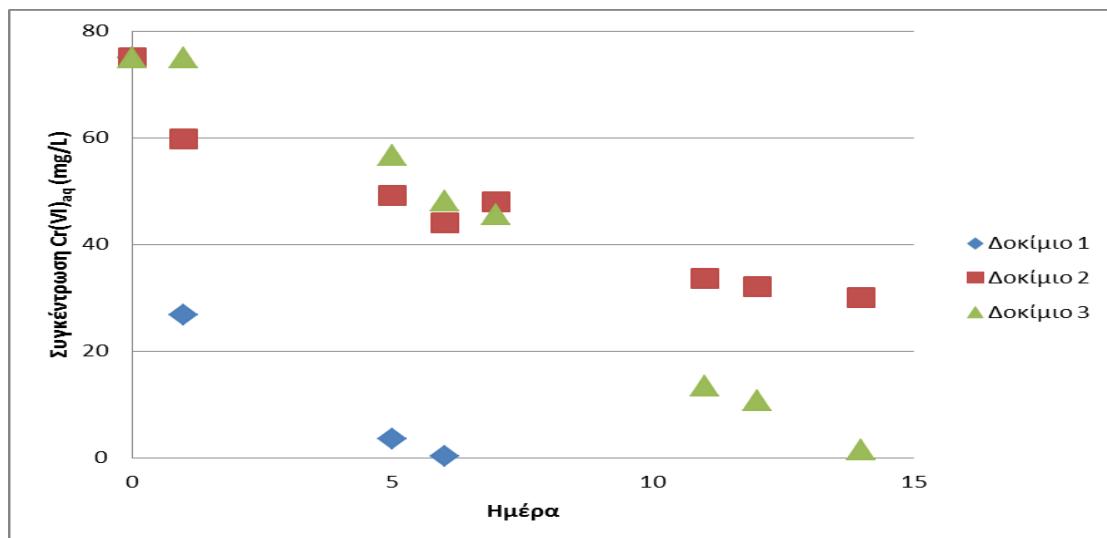
5.2 2^{ος} πειραματικός κύκλος: Έλεγχος μικροβιακής απομάκρυνσης με χρήση διφασικού συστήματος

Όπως γίνεται σαφές από το σχήμα 5.2.1 και τον πίνακα 5.7, η χρήση του Cloisite® 30B βελτίωσε το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της δράσης των μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, απουσία του Cloisite® 30B ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της δράσης των μικροοργανισμών αντιστοιχεί σε 5,35 ppmCr(VI)/day, ενώ παρουσία Cloisite® 30B ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης αντιστοιχεί σε 12.5 ppmCr(VI)/day. Επομένως, το σύστημα Cloisite® 30B-εγκλιματισμένης μεικτής καλλιέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την υλοποίηση του διφασικού συστήματος υγρής- στερεής φάσης για την απομάκρυνση του Cr(VI).

	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
Ημέρα	Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)		
0	75	75	75
1	26.78	59.85	75
5	3.53	49.23	56.71
6	0.22	43.99	48.18
7	-	48.03	45.64

11	-	33.58	13.47
12	-	32	10.65
14	-	30	1.44

Πίνακας 5.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1,2 και 3. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 15 ημερών



Σχήμα 5.2.1. Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1, 2 και 3. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 15 ημερών.

5.3 3^{ος} πειραματικός κύκλος: Βέλτιστες συνθήκες διεργασίας απομάκρυνσης Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο

5.3.1 Έλεγχος της ανταπόκρισης του συστήματος σε αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης από τα 4 στα 8g/L.

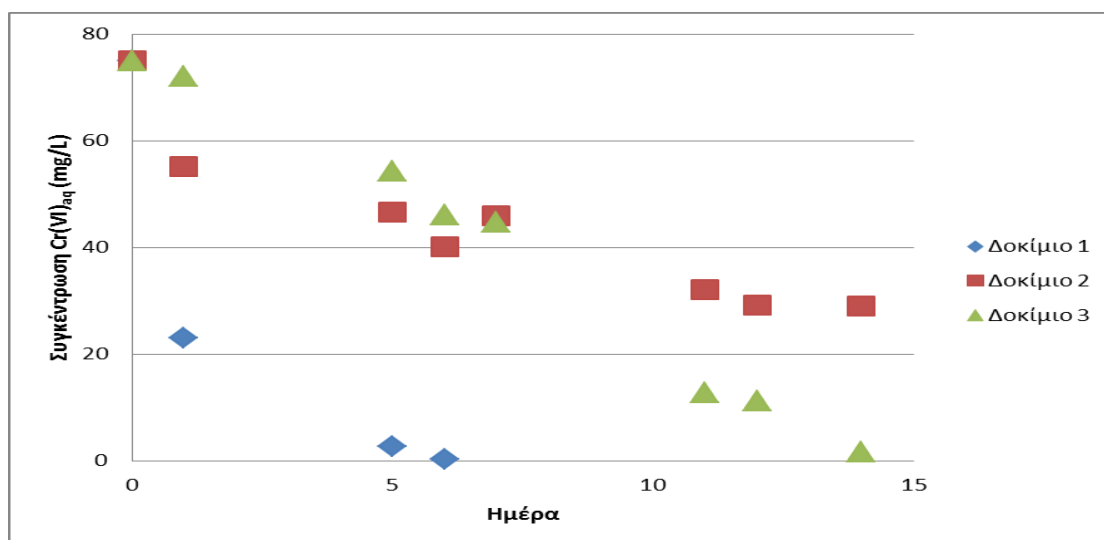
Προκειμένου να προσδιορίσουμε τις βέλτιστες συνθήκες για τη διεργασία απομάκρυνσης Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο, προσπαθήσαμε να βρούμε τη βέλτιστη οργανική φόρτιση που αυξάνει το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI).

Αρχικά, ελέγξαμε την ανταπόκριση του συστήματος σε αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης από τα 4 στα 8g/L.

- Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.3.1.1 και τον πίνακα 5.8, το διφασικό σύστημα βελτίωσε το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της δράσης των μικροοργανισμών.

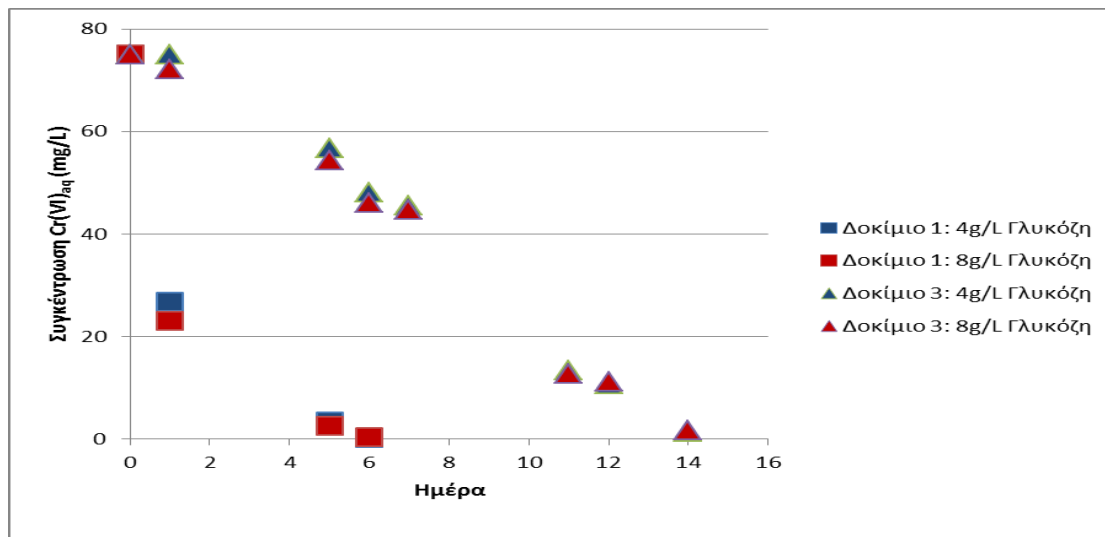
	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
Ημέρα	Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)		
0	75	75	75
1	23.04	55.21	72.12
5	2.69	46.53	54.31
6	0.34	40.1	46.08
7	-	45.93	44.69
11	-	32	12.69
12	-	29.21	11.19
14	-	28.94	1.68

Πίνακας 5.8. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1,2 και 3. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 15 ημερών.



Σχήμα 5.3.1.1 Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1, 2 και 3. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 15 ημερών.

Όπως προκύπτει από το σχήμα 5.3.1.2, η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης δεν οδήγησε σε σημαντική αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI) ούτε στην περίπτωση του μονοφασικού ούτε στην περίπτωση του διφασικού συστήματος.



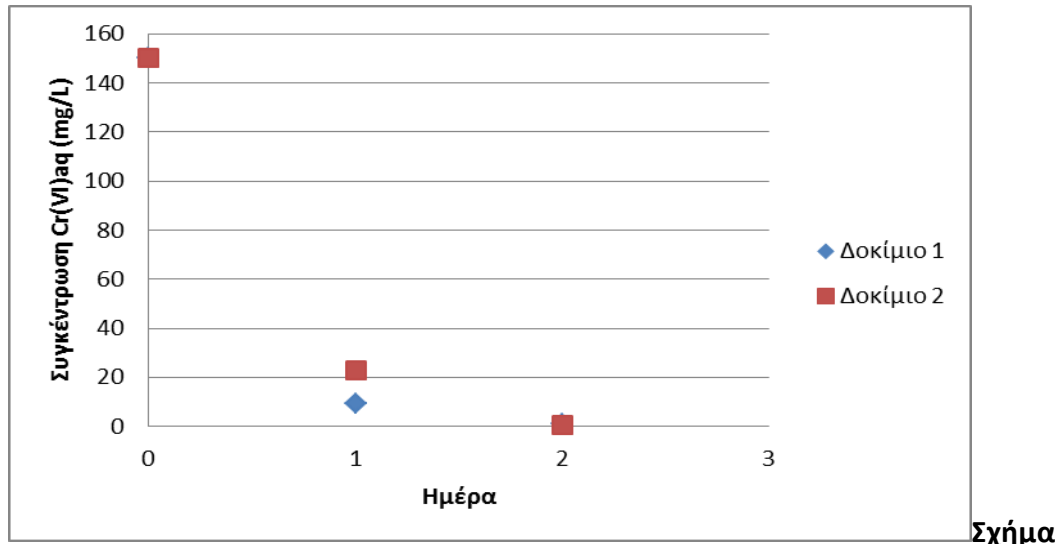
Σχήμα 5.3.1.2. Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1 και 3 για διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκόζης στο συνθετικό απόβλητο. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 15 ημερών.

5.3.2 Τροποποίηση του συνθετικού αποβλήτου

Όπως γίνεται σαφές από τον πίνακα 5.9 και το σχήμα 5.3.2.1 η τροποποίηση του συνθετικού αποβλήτου οδήγησε σε ταχύτερους ρυθμούς απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, συγκεκριμένα για τα 150ppmCr(VI) ο ρυθμός αναγωγής ανήλθε στα 75ppmCr(VI)/ ημέρα.

	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2
Ημέρα	Συγκέντρωση Cr(VI)αq (mg/L)	
0	150	150
1	9.22	22.68
2	0.88	0.66

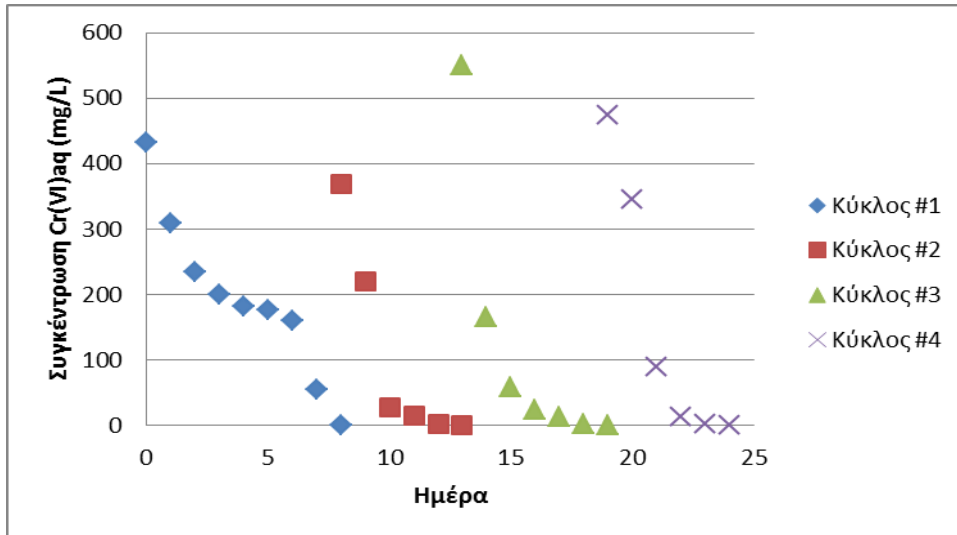
Πίνακας 5.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1,2 για το τροποποιημένο απόβλητο Υmax. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 3 ημερών.



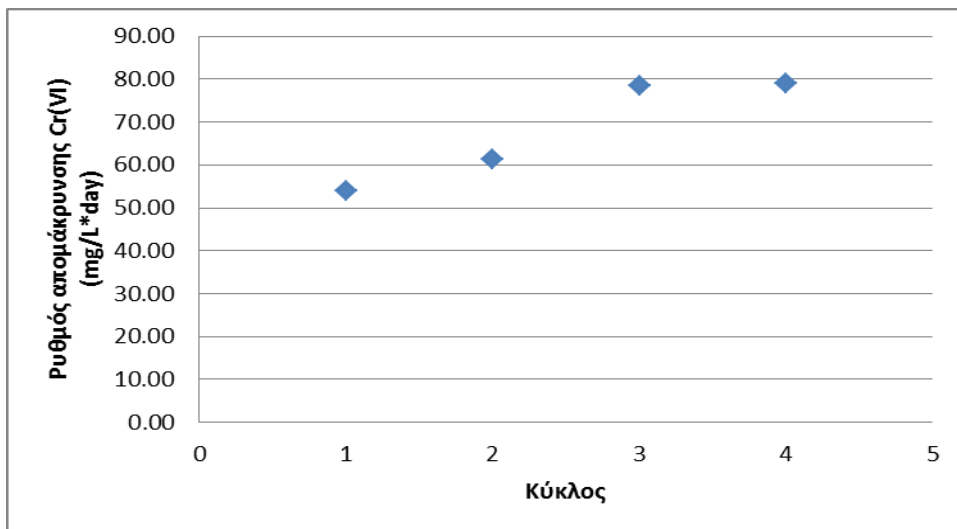
5.3.2.1. Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) στα δοκίμια 1,2 για το τροποποιημένο απόβλητο Υmax. Τα δοκίμια παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία 25°C για χρονικό διάστημα 3 ημερών.

5.3.3 Κατασκευή βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας στερεής- υγρής φάσης για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας και αρχική λειτουργία με απόβλητο Υmax.

- Όπως βλέπουμε στο σχήμα 5.3.3.1 και 5.3.3.2 όσο αυξάνονται οι κύκλοι το σύστημα αποδίδει καλύτερα και ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Ο πρώτος κύκλος διήρκεσε 9 ημέρες και φτάνοντας στον τέταρτο ο κύκλος κράτησε έξι ημέρες.



Σχήμα 5.3.3.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmax κατά τους 4 πρώτους κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.



Σχήμα 5.3.3.2: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmax κατά τους 4 πρώτους κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

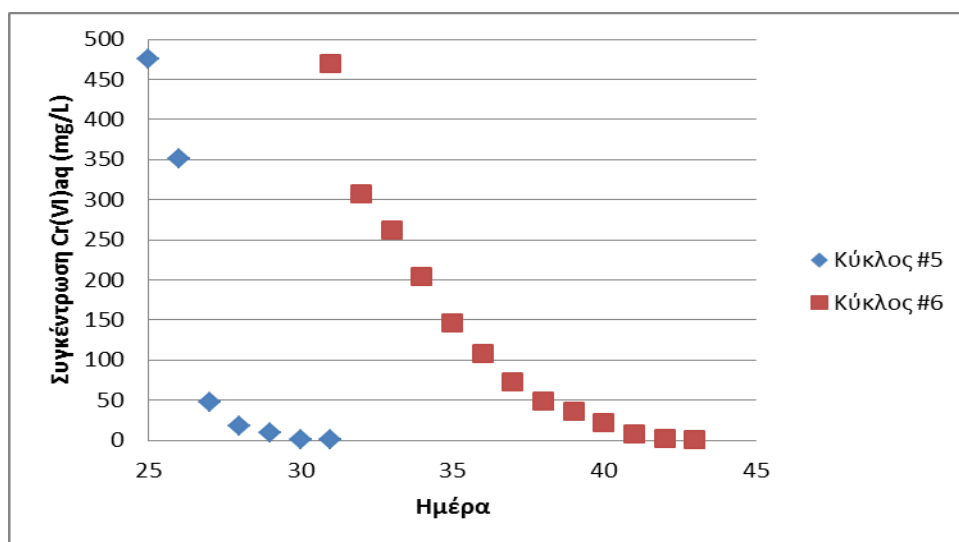
Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI)αα (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*day)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
0	1	432.5	54.06	99.79
1		308.83		
2		235.21		
3		200		
4		182.3		
5		175.85		
6		160.28		
7		55.18		
8		0.89		
8	2	368.5	61.42	99.74
9		220		
10		28.37		
11		14.32		
12		2.23		
13		0.97		
13	3	550	78.57	99.84
14		165.43		
15		58.05		
16		23.34		
17		12.08		
18		2.35		
19		0.89		
19	4	474	79	99.80
20		344.74		
21		89.9		
22		12.24		
23		2.84		
24		0.95		

Πίνακας 5.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υ_{max} κατά τους 4 πρώτους κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.

5.3.4: Απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο Υ_{min}

Όπως γίνεται σαφές από τον πίνακα 5.11, ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) παραμένει υψηλός (79.17ppm/day) κατά τον 5^ο κύκλο λειτουργίας που αντιστοιχεί στον πρώτο κύκλο κατά τον οποίο ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με το Υ_{min}. Εντούτοις, κατά τον 6^ο κύκλο λειτουργίας ο ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) υποδιπλασιάζεται (36,15ppm/day). Αυτή η πτώση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI) κατά τον 6^ο κύκλο λειτουργίας υποδηλώνει ότι κάποιο από τα συστατικά του

συνθετικού αποβλήτου το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια κατά τον 5^ο κύκλο εξαντλείται και η συγκέντρωσή του στο Υμίν δεν επαρκεί ώστε να επιτευχθεί ο υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης που σημειώνεται στον 5^ο κύκλο. Επομένως, οι συγκεντρώσεις της γλυκόζης, του εκχυλίσματος ζύμης και της πεπτόνης στο Υμίν είναι απαγορευτικές για την επίτευξη υψηλών ρυθμών απομάκρυνσης Cr(VI). Πρέπει, να σημειωθεί ότι παρά τον χαμηλότερο ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI), επιτεύχθηκε 99.82% απομάκρυνση του Cr(VI) για αρχική συγκέντρωση 470 ppmCr(VI).



Σχήμα 5.3.4.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υμίν κατά τους 2 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI)aq (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*day)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
25	5	475	79.17	99.87
26		351.65		
27		47.46		
28		17.96		
29		9.8		
30		1.2		
31		0.63		
31	6	470	30.71	99.58
32		306.67		
33		261.59		
34		203.56		
35		146.51		
36		108.69		
37		73.02		
38		48.6		
39		35.43		
40		22.36		
41		8.36		
42		2.3		
43		1.80		
44		0.82		

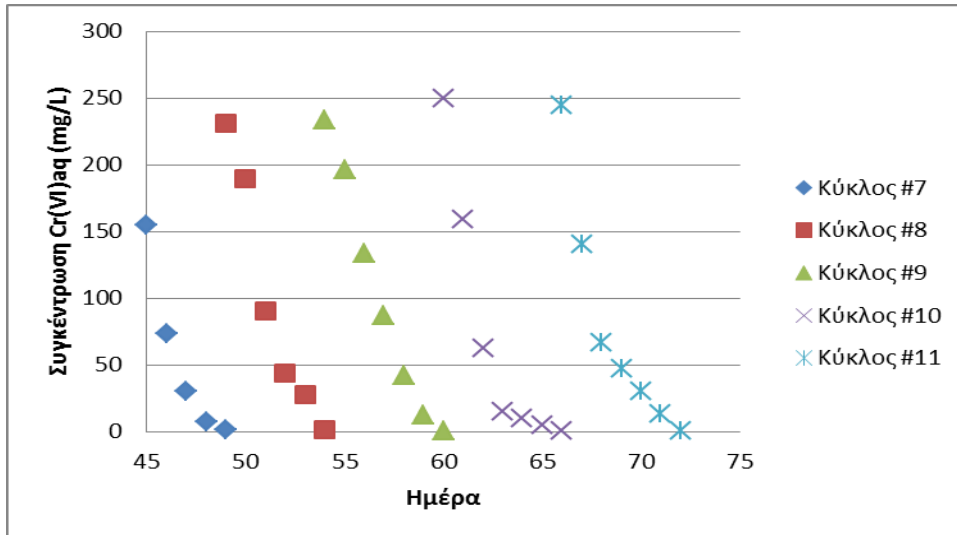
Πίνακας 5.11: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymin κατά τους 2 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.

5.3.5 Απομάκρυνση του Cr(VI) από το συνθετικό απόβλητο Ymed

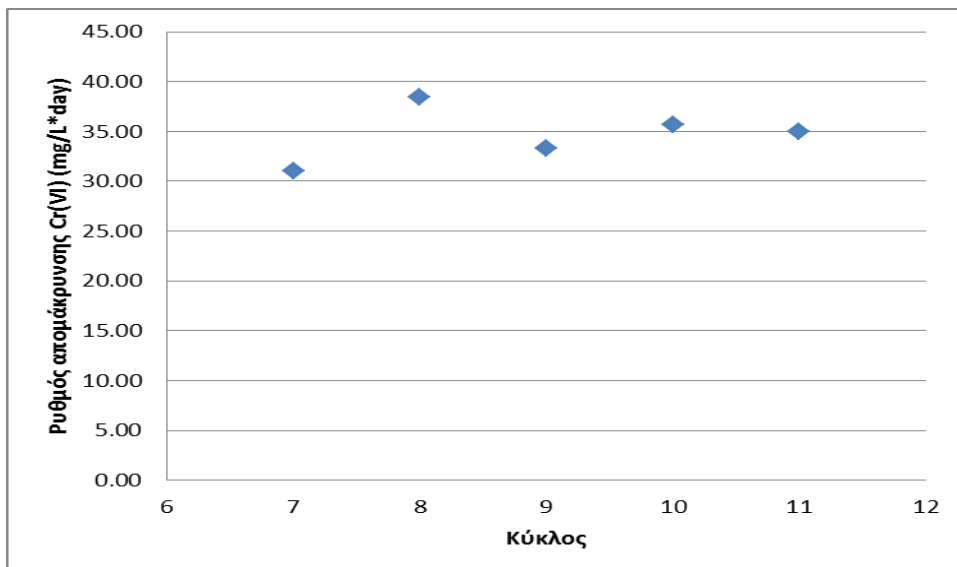
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.12 η χρήση του Ymed αύξησε το ρυθμό απομάκρυνσης Cr(VI), σε σχέση με το Ymin. Επίσης με το Ymed παρατηρήθηκε σταθερότητα στην απομάκρυνση χρωμίου κατά τους 5 κύκλους οπότε τα συστατικά του συνθετικού είναι επαρκή. Επομένως, το Ymed επιλέχθηκε ως το κατάλληλο υπόστρωμα για την βιολογική αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III). Το Ymax απορρίφθηκε εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων της γλυκόζης, του εκχυλίσματος ζύμης και της πεπτόνης που καθιστούν τη διεργασία αντικονομική.

Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI)aq (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*day)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
45	7	155.05	31.01	99.38
46		73.26		
47		30.4		
48		7.66		
49		0.96		
49	8	230.72	38.45	99.58
50		189.35		
51		90.15		
52		43.33		
53		27.65		
54		0.97		
54	9	233.2	33.31	99.70
55		195.95		
56		133.95		
57		86.54		
58		42.36		
59		12.63		
60		0.69		
60	10	250	35.71	99.86
61		159.2		
62		62.09		
63		15.02		
64		9.76		
65		4.34		
66		0.36		
66	11	245	35.00	99.72
67		140		
68		66.55		
69		47.04		
70		30.26		
71		13.26		
72	0.69			

Πίνακας 5.12: Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Υmed κατά τους 5 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



Σχήμα 5.3.5.1:Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 5 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.



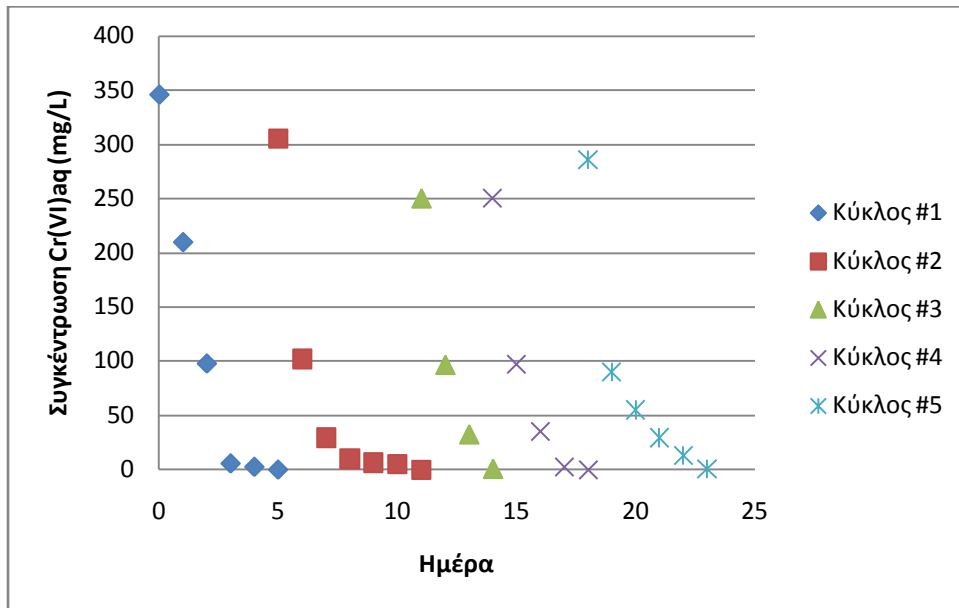
Σχήμα 5.3.5.2:Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 5 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

5.3.6 Διαφορετική ποσότητα Cloisite® 30B

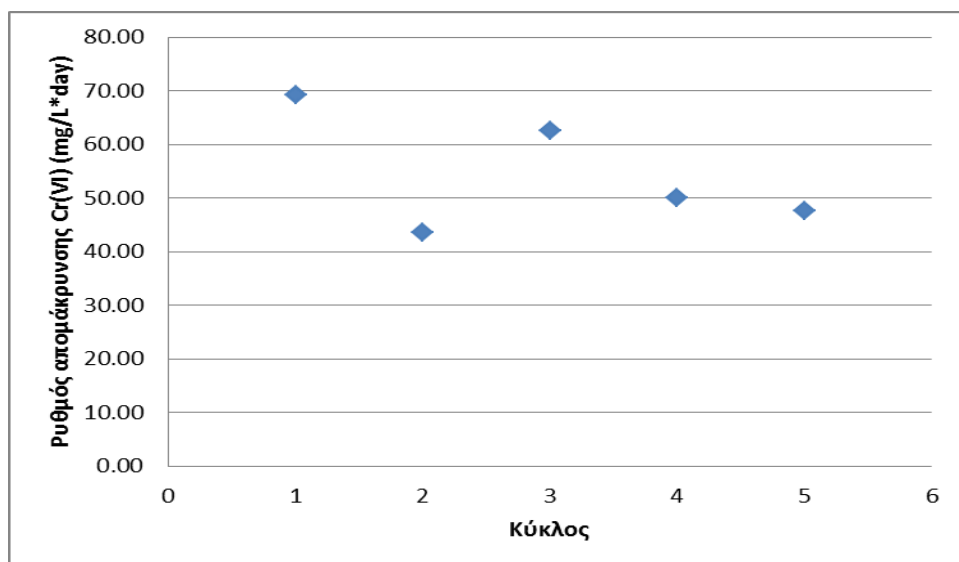
Όπως γίνεται σαφές από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.13, η αύξηση της συγκέντρωσης του Cloisite® 30B οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI) από τους μικροοργανισμούς.

Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI)αφ (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*day)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
0	1	346.08	69.22	99.97
1		210		
2		98		
3		5.81		
4		2.69		
5		0.12		
5	2	305	43.57	99.92
6		102		
7		29.45		
8		10.24		
9		6.55		
10		5.33		
11	3	250	62.50	99.62
12		96.66		
13		32.62		
14		0.95		
14	4	250	50.00	99.90
15		97.4		
16		35.26		
17		2.81		
18		0.24		
18	5	286	47.67	99.76
19		90.25		
20		55.24		
21		29.22		
22		12.93		
23		0.69		

Πίνακας 5.13. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 5 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιόδους λειτουργίας με 67.7g/L Cloisite® 30B . Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



Σχήμα 5.3.6.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 5 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας με 67.7g/L Cloisite® 30B.



Σχήμα 5.3.6.2: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 5 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας με 67.7g/L Cloisite® 30B.

Σύνοψη

Η χρήση της εγκλιματισμένης λάσπης σε συνδυασμό με το συνθετικό απόβλητο Ymed και το Cloisite® 30B οδήγησε σε υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης του Cr(VI). Οι βέλτιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI) για το διφασικό βιοαντιδραστήρα σημειώθηκαν για συγκέντρωση Cloisite® 30B ίση με 67,7g.

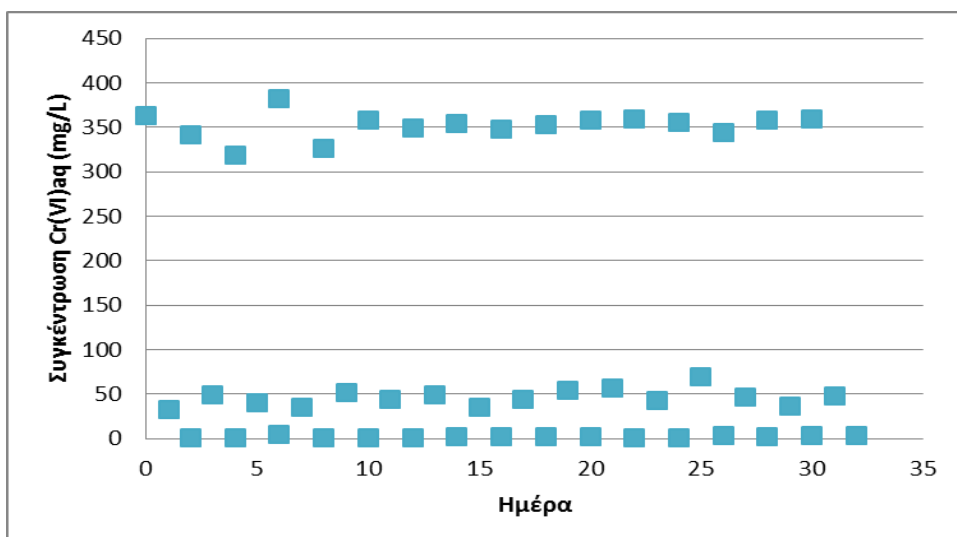
5.4 4^{ος} πειραματικός κύκλος: Σχεδιασμός βιοαντιδραστήρα δύο φάσεων για απομάκρυνση Cr(VI)- τρόπος λειτουργίας.

Όπως γίνεται σαφές από τον πίνακα 5.14, η άνοδος της θερμοκρασίας από τους 25 στους 35°C είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης του Cr(VI). Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης για τους δέκα έξι κύκλους λειτουργίας του αντιδραστήρα αντιστοιχεί σε 175.83 mg/L*dayCr(VI) ή 7.33mg/L*hourCr(VI).

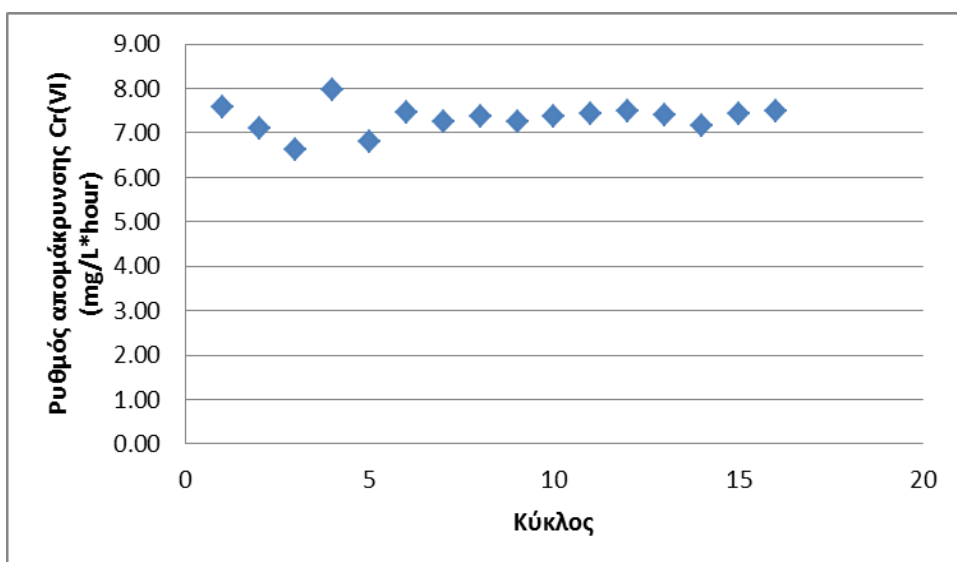
Ημέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI)aq (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*hour)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
0	1	363.7	7.58	99.84
1		32.53		
2		0.57		
2	2	341.6	7.12	99.82
3		48.87		
4		0.63		
4	3	318.6	6.64	98.60
5		40.4		
6		4.45		
6	4	382	7.96	99.84
7		35.6		
8		0.63		
8	5	326.1	6.79	99.70
9		51.23		
10		0.99		
10	6	357.8	7.45	99.73
11		43.56		
12		0.98		
12	7	348.7	7.26	99.27

13		48.66		
14		2.56		
14	8	353.9	7.37	99.58
15		35.15		
16		1.47		
16	9	348.1	7.25	99.51
17		44.36		
18		1.72		
18	10	353.5	7.36	99.37
19		54.34		
20		2.21		
20	11	357.5	7.45	99.75
21		56.26		
22		0.89		
μέρα	Κύκλος	Συγκέντρωση Cr(VI) _{aq} (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*hour)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
22	12	359.24	7.48	99.77
23		42.85		
24		0.84		
24	13	355.3	7.40	99.09
25		68.95		
26		3.25		
26	14	343.9	7.16	99.25
27		46.4		
28		2.57		
28	15	357.5	7.45	99.00
29		36.89		
30		3.57		
30	16	359	7.48	98.98
31		48.24		
32		3.65		

Πίνακας 5.14. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 16 κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας. Με κόκκινο χρώμα σημαίνονται οι μέρες τροφοδοσίας.



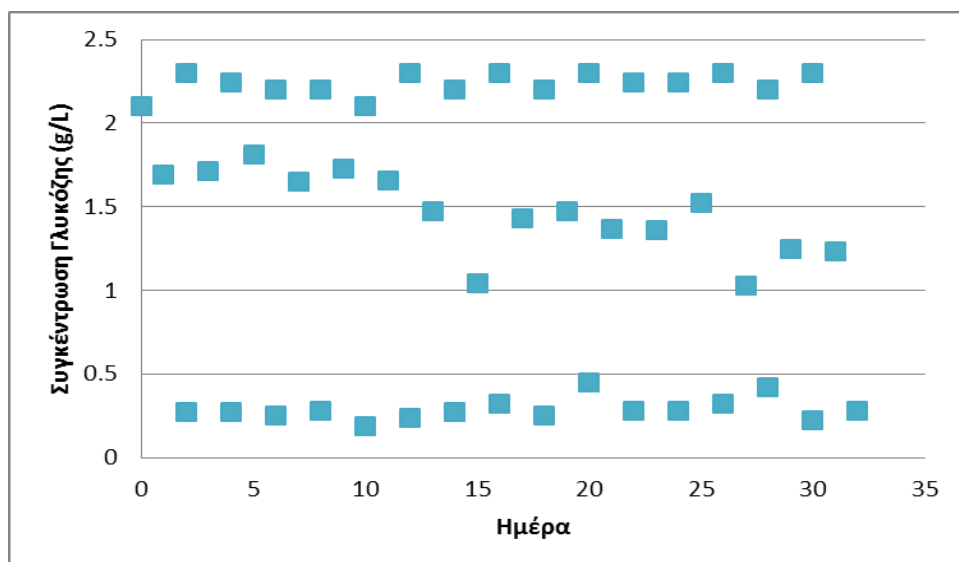
Σχήμα 5.4.1:Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 16 πρώτους κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.



Σχήμα 5.4.2:Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του ρυθμού απομάκρυνσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τους 16 πρώτους κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

Κατανάλωση γλυκόζης

Σε κάθε κύκλο λειτουργίας γινόταν επίσης μέτρηση της γλυκόζης που καταναλώνονταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας προκειμένου να ελέγχουμε τη φυσιολογική λειτουργία του βιοαντιδραστήρα. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.4.3 η κατανάλωση της γλυκόζης ακολουθεί την ίδια κινητική σε κάθε κύκλο. Μετά τον 6^ο κύκλο λειτουργίας το σύστημα αρχίζει να καταναλώνει μεγαλύτερη ποσότητα γλυκόζης κατά την πρώτη μέρα του κύκλου το οποίο ενδεχομένως σχετίζεται με τον την ανάπτυξη της βιομάζας.



Σχήμα 5.4.3 Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης γλυκόζης κατά τους 16 πρώτους κύκλους λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

pH

Το pH του αντιδραστήρα στο τέλος κάθε κύκλου κυμαινόταν από 4.4 – 4.86.

Βιωσιμότητα της διεργασίας

Ο βιοαντιδραστήρας λειτούργησε με τις ίδιες παραμέτρους για χρονικό διάστημα 150 ημερών. Κατά τη διάρκεια των 150 ημερών δεν χρειάστηκε να ανανεώσουμε την ποσότητα του στερεού προσροφητικού. Η απομάκρυνση του Cr(VI) κατά τη διάρκεια των 150 ημερών πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο ρυθμό. Μετά το πέρας των 150 ημερών ο βιοαντιδραστήρας ανοίχτηκε και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός βιοφίλμ στα τοιχώματα του βιοαντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια των 150 ημερών απομακρύνθηκαν περίπου 78gCr(VI).

24ωρή κινητική

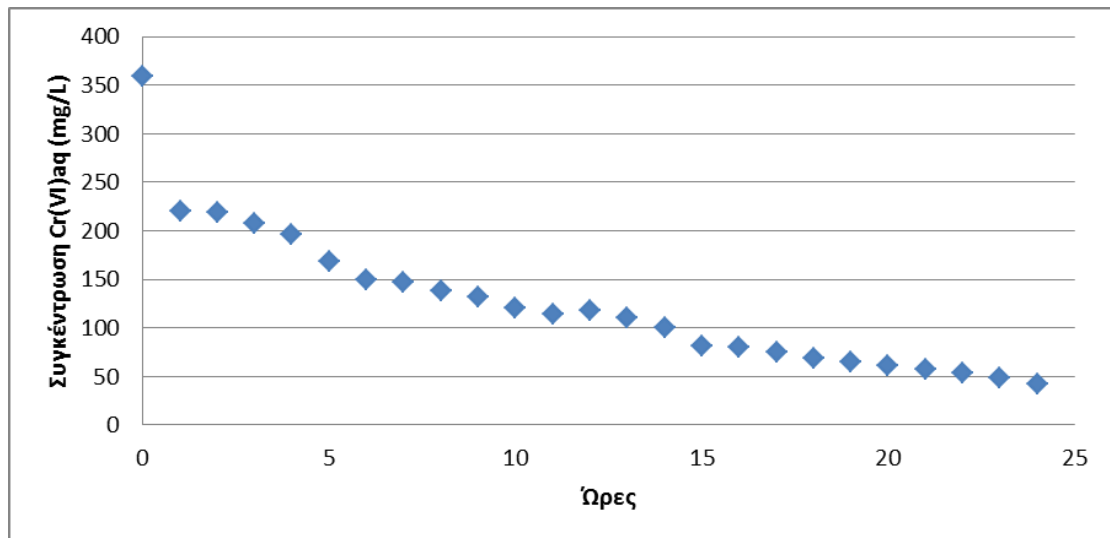
Προκειμένου να μελετήσουμε διεξοδικότερα τη διαδικασία απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της δράσης του βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις κάθε μία ώρα για τις πρώτες 24 ώρες ενός κύκλου λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα.

Ωρα	Συγκέντρωση Cr(VI)aq (mg/L)	Ρυθμός απομάκρυνσης Cr(VI) (mg/L*hour)	% Απομάκρυνση Cr(VI)
0	359.24	-	-
1	220.89	138.35	38.51
2	219.05	70.10	39.02
3	207.08	50.72	42.36

4	196.31	40.73	45.35
5	168.48	38.15	53.10
6	149.03	35.04	58.52
7	147.53	30.24	58.93
8	138.55	27.59	61.43
9	131.37	25.32	63.43
10	120	23.92	66.60
11	114.11	22.28	68.24
12	111.28	20.66	69.02
13	109.88	19.18	69.41
14	100.95	18.45	71.90
15	81.32	18.53	77.36
16	80.64	17.41	77.55
17	74.97	16.72	79.13
18	68.91	16.13	80.82
19	65.28	15.47	81.83
20	60.65	14.93	83.12
21	57.3	14.38	84.05
22	53.51	13.90	85.10
23	48.24	13.52	86.57
24	42.85	13.18	88.07

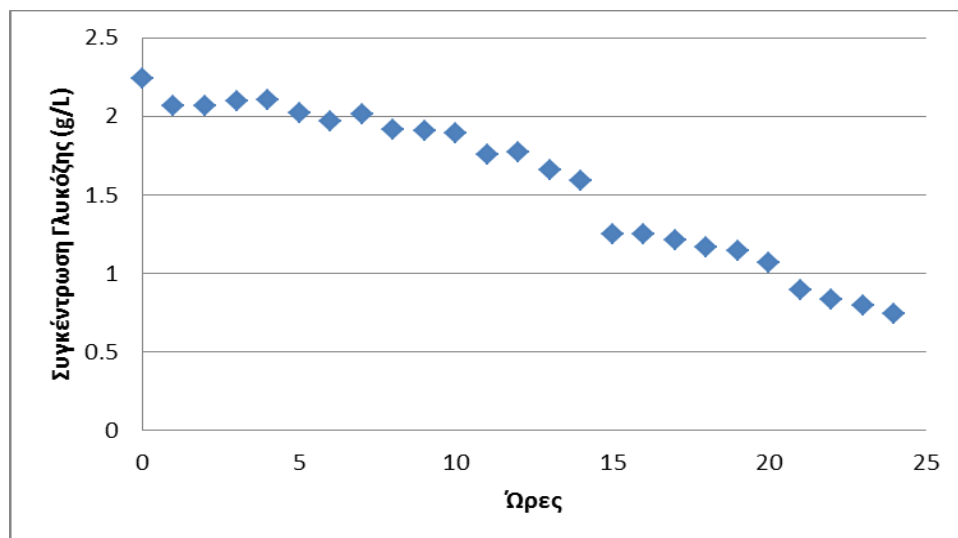
Πίνακας 5.15. Μεταβολή της συγκέντρωσης Cr(VI) για το συνθετικό απόβλητο Ymed κατά τις 24 πρώτες ώρες ενός κύκλου λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.15 και στο σχήμα 5.4.4 την πρώτη ώρα λειτουργίας πραγματοποιείται μία ταχύτατη απομάκρυνση του Cr(VI) με ρυθμό ~140 mg/L*hour. Η ταχύτατη αυτή απομάκρυνση πρέπει να οφείλεται στη δράση του Cloisite® 30B. Στη συνέχεια, η πιο αργή απομάκρυνση του Cr(VI) οφείλεται στη δράση των μικροοργανισμών της εγκλιματισμένης καλλιέργειας .



Σχήμα 5.4.4: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης Cr(VI) κατά τους τις 24 πρώτες ώρες ενός κύκλου λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

Η κατανάλωση της γλυκόζης κατά τη διάρκεια των 24 πρώτων ωρών φαίνεται στο σχήμα 5.4.5. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η συγκέντρωση της γλυκόζης παραμένει σχεδόν σταθερή για χρονικό διάστημα περίπου πέντε ωρών και στη συνέχεια καταναλώνεται με σταθερό ρυθμό από τους μικροοργανισμούς.



Σχήμα 5.4.5: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της συγκέντρωσης γλυκόζης κατά τους τις 24 πρώτες ώρες ενός κύκλου λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιοδικής λειτουργίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

6.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο την μελέτη και τον προσδιορισμό των βέλτιστων βιολογικών χαρακτηριστικών ενός διφασικού συστήματος για βιοτεχνολογική απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά απόβλητα. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα, σχόλια, παρατηρήσεις:

1. 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).
2. Η απόδοση του αναερόβιου αντιδραστήρα ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν άκρως ικανοποιητική καθώς εμφάνισε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου.
3. Τα αναερόβια συστήματα βιολογικής επεξεργασίας είναι απλά στην κατασκευή και στη λειτουργία τους ενώ στο μεγαλύτερο βαθμό τους μπορεί να αυτοματοποιηθεί η λειτουργία τους.
4. 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.
5. Από τα αποτελέσματα του 1^{ου} πειραματικού κύκλου προέκυψε πως το cloisite 30b είναι το καλύτερο προσροφητικό καθώς όχι μόνο προσροφά αποτελεσματικά τα χρωμικά ιόντα από την υδατική φάση, αφήνοντας μη τοξικές για τους μικροοργανισμούς συγκεντρώσεις του ρύπου, αλλά παράλληλα εμφανίζει ταχεία εκρόφηση των χρωμικών ιόντων προς αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισοροπίας.
6. Με βάση τα αποτελέσματα του 2^{ου} πειραματικού κύκλου διαπιστώθηκε ότι το διφασικό σύστημα λειτουργεί καλύτερα καθώς η χρήση του Cloisite® 30B βελτίωσε το ρυθμό απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της δράσης των μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, απουσία του Cloisite® 30B ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης του Cr(VI) μέσω της δράσης των

μικροοργανισμών αντιστοιχεί σε 5,35 ppmCr(VI)/day, ενώ παρουσία Cloisite® 30B ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης αντιστοιχεί σε 12.5 ppmCr(VI)/day.

7. Από τα αποτελέσματα του 3^{ου} πειραματικού κύκλου αποδεικνύεται ότι η χρήση της εγκλιματισμένης λάσπης σε συνδυασμό με το συνθετικό απόβλητο Ymed και το Cloisite® 30B οδήγησε σε υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης του Cr(VI). Οι βέλτιστοι ρυθμοί απομάκρυνσης Cr(VI) για το διφασικό βιοαντιδραστήρα σημειώθηκαν για συγκέντρωση Cloisite® 30B ίση με 67,7g.
8. Από τα αποτελέσματα του 4^{ου} πειραματικού κύκλου έγινε σαφές πως το σύστημα μπορεί και λειτουργεί το ίδιο αποδοτικά και μετά από δέκα έξι κύκλους λειτουργίας. Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης για τους δέκα έξι πρώτους κύκλους αντιστοιχεί σε 175.83 mg/L*dayCr(VI) ή 7.33mg/L*hourCr(VI).
9. Ως τελικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η χρήση 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 μέσω αναγωγής του σε τρισθενές.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Η παρούσα εργασία αποτελεί ένα πρώτο βήμα προς τον σχεδιασμό του διφασικού συστήματος βιοτεχνολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα περιλαμβάνουν:

1. Διερεύνηση της λειτουργίας του συστήματος σε ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου για να διαπιστωθεί αν επηρεάζεται η απόδοση του συστήματος.
2. Απομόνωση και διερεύνηση του είδους και της ταυτότητας του μικροοργανισμού/των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνα για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Επιπλέον κρίνεται σκόπιμο να να μελετηθούν περαιτέρω οι μηχανισμοί που διαθέτει ο συγκριμένος μικροοργανισμός για να αποκαλυφθεί ο τρόπος με τον οποίο μπορεί ο μικροοργανισμός και ανάγει το χρώμιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. [Ηλεκτρονικό] www.wikipedia.gr.
2. [Ηλεκτρονικό] 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. Ν. Θωμαΐδης, Θ. Βαλαβανίδης, Κ. Ευσταθίου Η χημική ένωση του μύνα, Εξασθενές χρώμιο και οι ενώσεις του.
6. [Ηλεκτρονικό] tinanantsou.blogspot.gr/2011/05/blog_post_30.html.
7. [Ηλεκτρονικό] 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. 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.
10. 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.
11. Cheryl Pellerin, Susan M. Booker, Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight, Environmental Health Perspectives Vol. 108 (9) (2000).
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Statement, July 1989.
13. ΜιχαήλΛεοστρινίδης, 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.
14. <http://www.allergy.org>
15. [Ηλεκτρονικό] www.chemwiki.ucdavis.edu.
16. [Ηλεκτρονικό] chemed.chem.purdue.edu.
17. [Ηλεκτρονικό] www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm.
18. [Ηλεκτρονικό] [www.chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic Chemistry](http://www.chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry).
19. . Jacek Namiesnik, Anna Rabajczyk. Speciation Analysis of Chromium in Environmental Samples. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2012.
20. J.V. Smith, Definition of a zeolite, Zeolites 4(4) (1984) 309-310

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.
<https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAYQjB1qFQoTCPLC2KaWuscCFYtXGgodyS4G9Q&url=http%3A%2F%2Fwww.buybettertraining.com%2FHexavalent-Chromium.aspx&ei=PBnXVfK0KYuacndmKgP&psig=AFQjCNGfrBNXcjntPMUPrnASK4aU9tUhw&ust=1440245913309250>
23. 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
24. <http://om-adit-kesling.blogspot.gr/2012/06/aas-atomic-absorption-spectrophotometry.htm>
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. http://kapodistriako.uoa.gr/stories/124_th_01/index.php?m=2
32. Brand R., Pulles T. Gljswijk R.V. Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004) EPER Review Report, <http://www.eper.cec.eu.it>
33. http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/thesis/text/mantziouras_ilias_full.pdf
34. Wastewater Engineering-Treatment and Reuse G. Tchobanoglous
 Tchobanoglous, F. Burton, H. Stensel Stensel, Metcalf & Eddy, Inc,

35. Biological wastewater treatment L. Grady, G. Daigger, H. Lim, Marcel Dekker, Inc., New York
36. J.S. Monroe, R. Wicander, R. Hazlett, Physical Geology: Exploring the Earth, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole, Belmont CA, USA, 2007.
37. Α. Αλεξούδη-Λειβαδίτη, Στοιχεία Δυναμικής και Τεκτονικής Γεωλογίας, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα, 2008.
38. Α. Κατερινόπουλος, Α. Μαγκανάς, Συστηματική Ορυκτολογία, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2003.
39. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, New York, USA, 2003.
40. G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, L.D. Filizova, Natural zeolites, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992.
41. Daugulis, A.J. and Boudreau, N.G. (2008) Solid-liquid two-phase partitioning bioreactors for the treatment of gas-phase volatile organic carbons (VOCs) by a microbial consortium
42. Hyeong Kyu Namgung, Hae Young Ahm, JiHyeon Song. "Development of a two-phase bioreactor for the biological removal of hydrogen sulfide from biogas". Energy Procedia. 2012, Vol. 14.
43. Daugulis, Andrew J. "Two-phase partitioning bioreactors: a new technology platform for destroying xenobiotics". TRENDS in Biotechnology. 2001, Vol.19, No.11.
44. C. Zuniga, M. Morales, S. Leborgne, S. Revah. "Production of poly-β-hydroxybutyrate (PHB) by Methylobacterium organophilum isolated from a methanotropic consortium in a two-phase partition bioreactor". Journal of Hazardous Materials. 2011, Vol.190.
45. 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.
46. Α. Κατερινόπουλος, Μ. Σταματάκη, Εφαρμοσμένη Πετρολογία: Βιομηχανικά Ορυκτά, Εκδόσεις, Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα, 2005.
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>
51. [Ηλεκτρονικό] <http://press.ntua.gr/documents/xromio.pdf>
- 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.Επεξεργασίαςκαιδιάθεσηυγρώναποβλήτων. Αθήνα: s.n., 1990.
- 54 69.T.Srinath, T.Verna, P.W.Ramteke, S.K.Garg. "Chromium(VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria". Chemosphere. 2002, Vol. 48.
55. APHA-AWWA-WPCF.Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. 1999. 20.
- 56.B.Preetha, T. Viruthagiri. "Bioaccimilation of chromium(VI), copper(II) and nickel(II) ions by growing Rhizopus arrhizus". Biochemical Engineering Journal. 2007, Vol. 34.
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. Biometals 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. Daugulis, A.J. and Boudreau, N.G. (2008) Solid-liquid two-phase partitioning bioreactors for the treatment of gas-phase volatile organic carbons (VOCs) by a microbial consortium.
66. http://www.researchgate.net/publication/222554441_Biodegradation_of_biphenyl_in_a_solidliquid_two-phase_partitioning_bioreactor
67. Solid-liquid two-phase partitioning bioreactors for the treatment of gas-phase volatile organic carbons (VOCs) by a microbial consortium. Andrew J. Daugulis , Neal G. Boudreau
68. TOWARDS A NOVEL TWO PHASE LIQUID:LIQUID BIOREACTOR FOR MICROBIAL Cr(VI) REMOVAL FROM WASTEWATERS G. Lytras^{1, 2}, C. Bliatsou² , I. Georgiou² , C. Lytras^{1, 2}, I. Ntaikou¹ and G. Lyberatos^{1,2}